

Partition von gasgetragenen Nanopartikeln in Modellblasensäulen

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des Grades einer Doktorin
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Maike Hermeling
aus Bad Gandersheim

genehmigt von der
Fakultät für Mathematik, Informatik und Maschinenbau
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung
05.August.2010

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr.-Ing. H. Schwarze

Hauptberichterstatter: Prof. Dr. rer. nat. A. P. Weber

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. M. Türk

Zum Abschluss meiner Arbeit möchte ich mich bei

Prof. Dr. rer. nat. A. P. Weber für die Ermöglichung und engagierte Betreuung dieser Doktorarbeit,
Prof. Dr.-Ing. M. Türk für die Übernahme des Korreferendariats und die konstruktiven Gespräche bei unseren Projekttreffen,
Dipl.-Ing. Dennis Bolten für die nette Zusammenarbeit und die arbeitsamen und lustigen Messtage,
Dipl.-Ing. Jun Hou für die vielen gemeinsam verbrachten Büro- und Labortage sowie ihre Freundschaft,
Dipl. Min. Peggy Knospe für ihre immer währende Unterstützung sowie Motivation und ihre Freundschaft,
Katrln Ernst für ihr offenes Ohr und organisatorische Unterstützung,
Martina Ketterer für ihren Beistand im Labor,
den Mitarbeitern der Werkstatt des Instituts für Mechanische Verfahrenstechnik der TU Clausthal für die Hilfe bei der Umsetzung meiner Konstruktionen,
den Mitarbeitern des Instituts für Technische Thermodynamik und Kältetechnik der Universität Karlsruhe (TH) für ihre freundliche Aufnahme während meiner dortigen Messtage,
den Mitarbeitern des Instituts für chemische Verfahrenstechnik der TU Clausthal für ihre stets anhaltende Hilfe und nette Zusammenarbeit,
Dipl.-Ing. Stefan Pinnow für die Hilfe beim Layout der Arbeit,
Dipl.-Inform. Philipp Stroucken und Dr.-Ing. Daniel Langer für das Korrekturlesen der Arbeit,
meinen Eltern und meinen Schwiegereltern für die wertvolle und vielfältige Unterstützung während des Studiums und dieser Arbeit,
meinem Mann für die geduldige Ausdauer während dieser Arbeit

bedanken.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretischer Hintergrund	5
2.1	Grundlegende Vorstellungen	5
2.2	Blasenaufstieg	6
2.3	Agglomeration	13
2.4	Benetzungskinetik	19
2.5	Stofftransport und Trenngrad	31
2.6	Schaumbildung/-zerstörung	37
3	Material und Methoden	43
3.1	Versuchsaufbau	43
3.1.1	Modellsystem	43
3.1.2	RESSAS-Anlage	45
3.2	Tenside	47
3.3	Charakterisierung der Tensidlösung	51
3.3.1	Oberflächenspannung und Kontaktwinkel	51
3.3.2	Brechungsindex der Lösungen	55
3.3.3	Schaumverhalten	55
3.4	Charakterisierung der Blasen	58
3.5	Charakterisierung der gasgetragenen Partikeln	61
3.5.1	Partikelgrößenverteilung und -konzentration	61
3.5.2	Fraktale Dimension	64
3.5.3	Hergestellte Partikeln	65
3.6	Charakterisierung der Partikeln in Suspension	69
3.6.1	Extinktionsmessgerät	69
3.6.2	Photonen-Korrelations-Spektrometer	72
3.7	Bestimmung der Übergangskinetik	73
4	Ergebnisse	75
4.1	Sekundäreffekte	75
4.2	Partikeltransport	81

4.2.1	Einfluss der Blasenverweilzeit in der Suspension	81
4.2.2	Einfluss der Stabilisatoren	83
4.2.3	Einfluss von Partikelgröße und -konzentration	87
4.2.4	Einfluss der Schaumschicht	89
4.3	Zeitliche Stabilität der Suspension	93
4.4	Benetzungskinetik	94
4.5	Modell zur Beschreibung der Transportprozesse	97
4.6	Versuche an der RESSAS-Anlage	99
5	Zusammenfassung und Ausblick	107
A	Anhang	111
A.1	Ladungsverteilung auf Aerosolpartikeln	111
A.2	Partikelherstellung	111
A.3	Brewster-Winkel-Effekt	114
A.4	Normierung der Naproxenkonzentration	118
	Symbolverzeichnis	I

Abbildungsverzeichnis

2.1	Blasenaufstieg in einer Flüssigkeit mit intern ablaufenden Partikeltransportprozessen	5
2.2	schematische Blasenformen	6
2.3	Gültigkeitsbereiche von Blasenformen bei einem ungehinderten Aufstieg	8
2.4	Aufstiegsgeschwindigkeit von Blasen in reinem und kontaminiertem Wasser	10
2.5	Mechanismen der Blasenbildung an Düsen	11
2.6	Flüssigkeitstropfen auf einem ebenen Feststoff umgeben von einer Gasphase – Beschreibung des Benetzungswinkels in diesem Dreiphasensystem mit den jeweiligen Oberflächenspannungen zwischen den einzelnen Zweiphasensystemen	19
2.7	Zusammenhang zwischen Benetzungswinkel θ_{lf} und Oberflächenenergie σ_{gl} der Flüssigkeit; mit σ_{krit} der kritische Oberflächenspannung	20
2.8	Partikeln in einer Flüssigkeitsoberfläche mit schlechter, moderater und guter Benetzung, bzw. entsprechendem Benetzungswinkel	21
2.9	Desorptionsenergie in Abhängigkeit der Partikelgröße für das Stoffsystem Wasser-Luft	22
2.10	Desorptionsenergie in Abhängigkeit des Benetzungswinkels θ_{lf} für den Übergang einer Partikel ($x_p = 50$ nm) in die Flüssigkeit und das Stoffsystem Wasser/Luft	23
2.11	Eintauchen einer sphärischen Partikel in eine Flüssigkeit	24
2.12	Eintauchen einer Partikel mit einem Durchmesser $x_p = 50$ nm für verschiedene Benetzungswinkel zwischen Flüssigkeit und Partikelmaterial	27
2.13	Eintauchen einer Partikel mit einem Durchmesser $x_p = 50$ nm mit Variation der Viskosität	28
2.14	Eintauchen einer Partikel mit einem Durchmesser $x_p = 50$ nm mit Variation der Oberflächenspannung der Flüssigkeit	28

2.15	normierte Eintauchzeit einer Partikel in Abhängigkeit der Partikelgröße	29
2.16	Eintauchtiefe einer 50 nm Partikel in Abhängigkeit der Partikelgeschwindigkeit in der Gasphase vor dem Auftreffen auf die Grenzfläche	30
2.17	notwendige Geschwindigkeit einer Partikel, um die Eintauchtiefe des Partikeldurchmessers zu erreichen, in Abhängigkeit des Benetzungswinkels θ_{If}	31
2.18	Blasenaufstieg mit eingezeichneter Dicke δ nahe der Blasenoberfläche aus der nach FUCHS die Partikelabscheidung aus dem Volumengürtel ΔV erfolgt	33
2.19	Depositionsparameter aufgrund von Diffusion in Abhängigkeit des Parameters f_U , der die Beeinträchtigung der internen Zirkulation angibt	36
2.20	Schaumentstehung durch Begasung einer tensidhaltigen wässrigen Lösung; Charakterisierung anhand des Gasanteils in Blasensäule und Schaumsäule mit Kugel- und Polyederschaum . .	37
2.21	links: schematische Darstellung einer Blase im Kugelschaumbereich mit zwei Adsorptionsschichten; rechts: Darstellung eines Plateaukanals im Polyederschaumregime	38
2.22	schematische Darstellung der Bildung von Film- und Strahltröpfchen beim Aufstieg einzelner Blasen in Salzwasser	39
3.1	Aufbau des Modellsystems mit eingesetzter Messtechnik	44
3.2	Foto der Blaskammer	44
3.3	Schematische Darstellung der RESSAS-Anlage	46
3.4	Verlauf der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Tensidkonzentration	48
3.5	chemische Strukturformel des anionischen Tensids Natriumdodecylsulfat SDS	49
3.6	chemische Strukturformel des nicht-ionischen Tensids Tween [®] 80	49
3.7	chemische Strukturformel des Triblock-Copolymers Lutrol [®] F68	50
3.8	chemische Grundstruktur des Polymers Polyvinylpyrrolidon . .	51
3.9	Flüssigkeitsgehalt in einem Liter Schaum in Abhängigkeit der Tenside	57
3.10	Berechneter vs gemessener Blasendurchmesser	59
3.11	Aufstiegsgeschwindigkeit der Blasen in Abhängigkeit des Blasendurchmessers	60
3.12	Aufbau eines Scanning Mobility Particle Sizer-Systems (SMPS)	63

3.13	Größenverteilung der mittels klassischem und modifiziertem Funkengenerator hergestellten Kohlenstoff-Partikeln (jeweils gemessen mit dem SMPS) sowie REM- bzw. TEM-Aufnahmen der Partikeln	67
3.14	Größenverteilung der mittels DBD hergestellten Kohlenstoff-Partikeln gemessen mit dem SMPS und TEM-Aufnahme	68
3.15	schematische Darstellung des verwendeten Extinktionsmessgeräts	70
3.16	Kalibrierkurve des Extinktionsmessgerätes für Kohlenstoff-Partikeln in einer 0,4 wt% Tween [®] 80-Lösung	70
3.17	Verlauf des Extinktionssignals während eines Versuchs mit Kohlenstoff-Partikeln an der Blaskammer	71
3.18	schematische Darstellung eines Photonen-Korrelations-Spektrometers	73
3.19	Prinzip der BREWSTER-Winkel-Messung; links: Tensidlösung ohne Partikelfilm; rechts: Tensidlösung mit Partikelfilm (BREWSTER-Winkel (Luft/Wasser) = 53°)	74
4.1	Mittels SMPS gemessene Größenverteilungen der Aerosole vor und nach der Blaskammer bei nicht eingeschaltetem (Hintergrund) und eingeschaltetem (Versuch) Partikelgenerator	76
4.2	REM-Aufnahme des Aerosols nach der Blaskammer bei ausgeschaltetem Partikelgenerator: PVP K25-Partikeln	77
4.3	schematische Darstellung des Verdunstens eines Tensidtropfens	77
4.4	Mittels SMPS gemessene Größenverteilungen der Aerosole nach der Blaskammer bei ausgeschaltetem Partikelgenerator für die Polymere PVP K25 und PVP K90	79
4.5	Mittels SMPS gemessene Größenverteilungen der Aerosole vor und nach der Blaskammer bei nicht eingeschaltetem und eingeschaltetem Partikelgenerator; Versuchsflüssigkeit: demineralisiertes Wasser	80
4.6	Partikelanzahl in einer Blase in Abhängigkeit der Kontaktzeit zwischen der Gas- und der Flüssigphase in der Blaskammer (demineralisiertes Wasser, Kohlenstoff-Partikeln mit $x_p = 55$ nm) mit Fits des FUCHS-Modell für Diffusions-, Trägheits- und Sedimentationsabscheidung	82
4.7	Gesamtabscheidegrad der Kohlenstoff-Partikeln $x_p = 115$ nm in die Suspension in Abhängigkeit der Verweilzeit der Blasen durch Variation des Füllstandes in der Blaskammer für die Tenside SDS, Tween [®] 80 und Lutrol [®] F68	84

4.8	Gesamtabscheidegrad der Kohlenstoff-Partikeln $x_p = 55$ nm in die Suspension in Abhängigkeit der Verweilzeit der Blasen durch Variation des Füllstandes in der Blaskammer für Wasser und die Polymere PVP K25 und K90	84
4.9	Einfluss der Konzentration im Aerosol auf den Gesamtabscheidegrad	88
4.10	Einfluss der Partikelgröße auf den Gesamtabscheidegrad	89
4.11	oben: Vergleich der Höhen von (Blasensäule) und (Blasensäule und Schaumschicht) der verschiedenen Tenside; unten: Einfluss der Schaumschicht auf die Partikelkonzentration in der Suspension ohne Schaum (Blasensäule) und mit Schaum (Blasensäule und Schaumschicht) für die verschiedenen Tenside	90
4.12	PCS-Partikelgrößenverteilungen und REM-Aufnahmen der Tween [®] 80-Suspensionen a) ohne Schaum und b) mit Schaum	92
4.13	Zeitliche Abhängigkeit des Eintauchvorgangs der Partikeln in die verschiedene Fluide	94
4.14	Messsignal bei Partikelübergang aus der Gasphase in die Flüssigkeit für verschiedene Tenside und Kohlenstoff-Partikeln . . .	95
4.15	Messsignal bei Partikelübergang aus der Grenzfläche in die Flüssigkeit für verschiedene Partikelmaterialien und -größen bei dem Tensid Lutrol [®] F68	97
4.16	Entwicklung der Anzahlkonzentration mit der Zeit in Rohren .	98
4.17	Entwicklung der Anzahlkonzentration mit der Zeit in den Blasen der PVP K25-Lösung	99
4.18	Entwicklung der Naproxenkonzentration in der Gasphase nach der Expansionskammer	100
4.19	Fotos der beim RESSAS-Prozess entstehenden Blasen am Einlass in die Expansionskammer in demineralisiertem Wasser	102
4.20	REM-Aufnahme der mittels RESSAS-Verfahren hergestellten Naproxen-Partikeln	104
A.1	schematische Darstellung eines klassischen und modifizierten Funkengenerators sowie eines modifizierten dielektrischen Barriere Entladungsgenerators	113
A.2	Darstellung einer transversalen elektromagnetischen Welle . . .	115
A.3	Einfallender Lichtstrahl mit parallel zur Einstrahlebene polarisiertem elektrischen Feld, reflektierter und gebrochener Strahl .	116

Tabellenverzeichnis

3.1	Oberflächenspannung σ_{gl} und Benetzungswinkel θ_{lf} der Tenside und Wasser sowie die verwendeten Viskositäten η_l	53
3.2	Charakteristische Daten der Tenside	55
3.3	Experimentell bestimmte Brechungsindizes von demineralisiertem Wasser und den Tensidlösungen in Abhängigkeit der Konzentration	56
3.4	dimensionslosen Kennzahlen der in den verschiedenen Tensidlösungen und Wasser aufsteigenden Blasen	58
3.5	Gemessene Blasendurchmesser und -aufstiegsgeschwindigkeiten in den verwendeten Tensidlösungen und in demineralisiertem Wasser	61
4.1	charakteristische Daten der Größenverteilungen der Aerosole vor und nach der Blaskammer; Anzahlkonzentration N und mittlerer Partikeldurchmesser x_p der Verteilung; Versuchsflüssigkeit: 0,4 wt%-PVP K25-Lösung	75
4.2	Vergleich der nach FUCHS berechneten Depositionskoeffizienten α_D und der aus den Experimenten berechneten Depositionskoeffizienten α_{exp} ; daraus ermittelter Faktor f_U , der die Reduzierung der internen Zirkulation angibt, v_{rel} die Relativgeschwindigkeit zwischen dem Blasengas und der Flüssigkeit und die mit der Formel des Koeffizienten α_{therm} experimentell erhaltenen mittleren Geschwindigkeit \bar{v} der Partikeln in Richtung der Phasengrenzfläche	86
4.3	Partikeldurchmesser direkt nach dem Versuch und nach 4 Wochen in Tween [®] 80-Lösung	93
4.4	Gemessene Übergangszeiten für Kohlenstoff-Partikeln aus BREWSTER-Winkel-Messungen	96
4.5	Massenbilanz für Versuche mit Naproxen und dem Polymer PVP K25 (zwei Einzelversuche) und Wasser bei 50 ml Flüssigkeitsvolumen	101

4.6	Veränderung der Naproxenmenge in Abgas und Suspension mit dem Flüssigkeitsvolumen der PVP K25-Lösung (Werte je aus mehreren Versuchen gemittelt)	103
A.1	Prozentualer Anteil der Ladungen auf den Partikeln nach Passieren der radioaktiven Quelle ^{85}Kr	112

1 Einleitung

Viele der zur Zeit in der Entwicklung stehenden pharmazeutischen Wirkstoffe sind in wässrigen Lösungen schwer löslich. Bei einigen kommt erschwerend hinzu, dass sie auch in organischen Lösungsmitteln kaum oder nur schlecht löslich sind. Durch die geringe Löslichkeit kommt es zu einer geringen Bioverfügbarkeit dieser Wirkstoffe, d. h. sie lösen sich nur sehr langsam im Körper auf [58]. Dadurch kann es geschehen, dass ein Großteil des Wirkstoffs den Magen und Darm passieren ohne in den Blutkreislauf zu gelangen. Somit ist der Wirkungsgrad des Medikaments gering und unter Umständen nicht gut kontrollierbar. Eine Möglichkeit die geringe Löslichkeit und gleichzeitige geringe Bioverfügbarkeit zu verbessern, ist die Reduktion der Teilchengröße [3, 36, 70, 71, 102]. Dadurch erhöht sich die spezifische Oberfläche der Wirkstoffpartikeln und damit die Löslichkeit des Wirkstoffs aufgrund des erhöhten Auflösungsdrucks, entsprechend einem erhöhten Dampfdruck bei kleineren Partikeln nach KELVIN. Zusätzlich wurde festgestellt, dass bei Submikronenpartikeln die Auflösungsgeschwindigkeit zunimmt [72]. Die derzeitigen Wirkstoffpartikeln liegen oftmals im Mikro- bis Millimeterbereich vor. Die Reduktion der Partikelgröße in den einstelligen Mikrometer- bis Nanometerbereich oder idealerweise in den unteren Nanometerbereich (1 nm bis 100 nm) wird angestrebt.

Ein mögliches Verfahren zur Herstellung kleiner Partikeln ist die Zerkleinerung z. B. durch Rührwerkskugelmöhlen [96] oder durch Hochdruckhomogenisatoren [47]. Diese top-down Methoden haben in der Regel den Nachteil hoher Scherbeanspruchungen der Partikeln – entweder zwischen den Mahlkugeln oder im Spalt des Homogenisators. Dabei können auch sehr hohe Temperaturspitzen auftreten, die bei temperaturempfindlichen Wirkstoffen unbedingt zu vermeiden sind. Eine andere Möglichkeit kleine Partikeln herzustellen, sind bottom-up Verfahren, bei denen die Partikeln von der molekularen Ebene her aufgebaut werden. Dazu stehen Prozesse wie Fällungsreaktionen zur Verfügung, bei denen jedoch wiederum Lösungsmittel eingesetzt werden. Auch bei der Verwendung von überkritischen Fluiden kann der Einsatz von Lösungsmitteln notwendig sein, wie bei dem Gas Anti Solvent-Verfahren (GAS) [7, 43]. Ein Verfahren bei dem diese Nachteile nicht auftreten ist der Rapid Expansion of Supercritical Solution-Prozess (RESS) [63, 100]. Dieses Verfahren verwendet

z. B. Kohlendioxid mit Temperaturen von mindestens 31 °C und Drücken über 74 bar. Bei diesen Betriebsbedingungen verhält sich CO₂ als überkritisches Fluid. Es treten keine Scherbeanspruchungen der Partikeln auf und es werden keine weiteren Lösungsmittel verwendet. Durch die schlagartige Entspannung des überkritischen CO₂-Wirkstoff-Gemisches tritt eine hohe Übersättigung des Wirkstoffs in dem gasförmigen CO₂ auf, wodurch die Wirkstoffmoleküle nukleieren und kleine Wirkstoffpartikeln bilden. Diese wachsen durch Agglomeration oder Aggregation an. Verbleiben die Wirkstoffpartikeln in der Gasphase, können sie bis in den Mikro- oder sogar Millimeterbereich anwachsen. Um dies zu verhindern, wurde das RESS-Verfahren modifiziert, indem die überkritische CO₂-Wirkstoff-Lösung in eine wässrige Lösung entspannt wird, was als RESS into Aqueous Solution (RESSAS) bezeichnet wird [14, 101, 110]. In den CO₂-Gasblasen, die sich in der wässrigen Lösung bilden und aufsteigen, entstehen und wachsen die Wirkstoffpartikeln. Im Gegensatz zum RESS-Prozess können die Partikeln durch diffusiven Transport an die Phasengrenzfläche gelangen und dann in die wässrige Phase übergehen. Sind in der wässrigen Phase Tenside oder andere Schutzkolloide enthalten, können die Wirkstoffpartikeln durch diese umgeben und damit gegen weitere Agglomeration stabilisiert werden, was in der Gasphase nur schwer zu realisieren ist. Gehen die Partikeln schnell in die Flüssigkeit über, ist es möglich, Nanosuspensionen herzustellen. Diese erlangen gerade in der letzten Zeit immer mehr an Bedeutung in der medizinischen Forschung, da durch sie die Möglichkeit besteht, hochwirksame Medikamente auf den Markt zu bringen, deren Handhabung zudem sehr einfach in Form von intravenösen oder intermuskulären Injektionen ist. Andere Verabreichungsmöglichkeiten ergeben sich durch Eindicken der Nanosuspension und Verkapselung, so dass auch „feste“, orale Darreichungsformen realisiert werden können [72].

Da die Strömungsverhältnisse beim technischen RESSAS-Prozess komplex sind und ihre Erfassung durch Blasenkoaleszenz noch weiter erschwert wird, sollen die einzelnen Prozesse separiert und an einem wohldefinierten Modellsystem untersucht werden. Dies besteht aus einer Modellblasenkammer in die Stickstoff und Modellpartikeln (Kohlenstoff) eingeleitet werden. Die Kohlenstoff-Partikeln werden abweichend zum RESSAS-Prozess in der Gasphase vor der Blasen-kammer hergestellt und entstehen nicht erst in den Blasen der Blasen-kammer. Durch Variation der Partikelgröße, der Verweilzeit der Blasen in der flüssigen Phase und der Tenside wurden die parallel ablaufenden Prozesse in den Blasen, wie die Partikelagglomeration, der Partikeltransport zur Phasengrenzfläche und der Partikelübergang in die wässrige Phase untersucht. Die Aufteilung der Partikeln zwischen Gas- und Flüssigphase wird als Partition bezeichnet. Sowohl experimentelle Untersuchungen, als auch die modellhafte Betrachtung geben

Aufschluss über die Wirkungsmechanismen, Kinetik der Stofftransportprozesse und die möglichen Effizienzsteigerungen. Neben den Transportprozessen der Partikeln während des Blasenanstiegs in der Blaskammer ist deshalb auch das Benetzungsverhalten der Partikeln durch die verschiedenen beim RESSAS-Verfahren und bei der Modellblasenkammer eingesetzten Tensidlösungen zu untersuchen. Zur erfolgreichen Beurteilung der Benetzungskinetik wird ein Messverfahren nach dem BREWSTER-Winkel Prinzip angewendet.

Schließlich wurden erste Schritte unternommen, um die Modelle und Ergebnisse der Untersuchungen an der Blaskammer auf die Prozesse an der RESSAS-Anlage des Projektpartners an dem Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik der Universität Karlsruhe (TH) zu übertragen. Insbesondere wurden die noch fehlenden Größen der RESSAS-Anlage identifiziert, welche für eine modellmässige Beschreibung des Phasentransfers in der RESSAS-Anlage notwendig sind.

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Grundlegende Vorstellungen

Im Folgenden werden die grundlegenden Überlegungen zu den Untersuchungen dargelegt. Beim RESSAS-Prozess und dem Modellsystem wird ein Gasstrom in eine wässrige Phase eingeleitet, wodurch Blasen gebildet werden. Dem Wasser sind verschiedene Tenside zugefügt, welche die Eigenschaften der wässrigen Phase, wie Oberflächenspannung, Viskosität und Dichte, verändern. Zudem beeinflussen die Tensidmoleküle die Bildung der Blasen und deren Form, Grenzflächencharakter sowie deren Aufstiegs geschwindigkeit. Bei ausreichend hohen Tensidkonzentrationen bedecken die Tensidmoleküle aufgrund ihrer Neigung, sich bevorzugt an Grenzflächen anzureichern, vollständig die Blasenoberflächen. Dies führt zu einer Immobilisierung der Blasenoberfläche und folglich zu einer Beeinflussung der Gasströmung in der Blase.

Abweichend zum RESSAS-Verfahren werden beim Modellsystem die Partikeln mit dem Gasstrom in die Flüssigkeit eingeleitet und nicht erst in den Blasen gebildet. Die in den Blasen vorhandenen Partikeln unterliegen in beiden Verfahren Partikeltransportprozessen, die in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt sind.

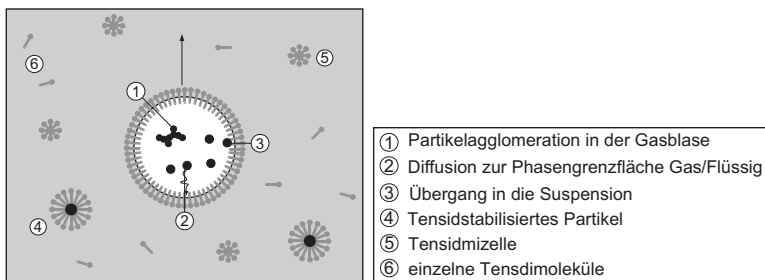


Abbildung 2.1: Blasenaufstieg in einer Flüssigkeit mit intern ablaufenden Partikeltransportprozessen

Die Partikeln können in der Gasphase agglomerieren (1) oder an die Phasengrenzfläche diffundieren (2). Dort werden sie durch die Tensidmoleküle benetzt und es findet der Übergang der Partikeln in die Flüssigphase (3) statt. In der Suspension werden die Partikeln durch die Tensidmoleküle bedeckt (4) und somit die Agglomeration der Partikeln sterisch und/oder elektrostatisch behindert. Bei ausreichend hoher Tensidkonzentration in der wässrigen Phase liegen die Tensidmoleküle in Mizellen (5) vor, wobei ein stationäres Gleichgewicht mit einzeln vorliegenden Tensidmolekülen (6) und den Molekülen an den Phasengrenzflächen besteht.

Neben dem Effekt der Tensidmoleküle, die Agglomeration der Partikeln in der Suspension zu behindern und ihrem Einfluss auf die Eigenschaften der wässrigen Phase, beeinflusst ihre Anwesenheit an der Blasenoberfläche die Benetzungskinetik der Partikeln durch die flüssige Phase.

Der Stofftransport der Partikeln aus den Blasen in die Flüssigkeit wird von der Verweilzeit der Blasen in der Flüssigkeit, die von der Aufstiegs geschwindigkeit der Blasen und Höhe der Flüssigkeit abhängt, den Transportmechanismen der gasgetragenen Partikeln an die Phasengrenzfläche, die von den Strömungsbedingungen und der Partikelgröße beeinflusst werden, und der Benetzung der Partikeln durch die Flüssigkeit bestimmt.

2.2 Blasenauftstieg

Zur genauen Beschreibung der Stofftransportprozesse der Partikeln aus den Gasblasen in die Flüssigkeit ist es wichtig, die Verweilzeit der Blasen in der Flüssigkeit zu kennen. Diese hängt unter anderem auch von der Form der Blasen ab, die sich in drei Hauptklassen einteilen lassen: die sphärischen, die ellipsoiden und die schirm- bzw. kappenförmigen Blasen [19]. Nach BRAUER [17] lassen sich die kugelförmigen Blasen weiter in Blasen mit und ohne interne Zirkulation unterteilen, s. Abbildung 2.2.

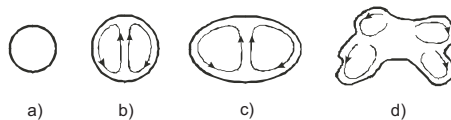


Abbildung 2.2: schematische Blasenformen nach [17]: a) Kugelform mit starrer Oberfläche b) Kugelform mit beweglicher Oberfläche und interner Zirkulation c) Rotationellipsoid mit interner Zirkulation d) regellos geformte Blase

Zur Klassifizierung der Blasenform dienen dabei verschiedene dimensionslose Kennzahlen, wie EÖTVÖS-Zahl EO , MORTON-Zahl Mo und REYNOLDS-Zahl Re . In die MORTON-Zahl gehen dabei ausschließlich die physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeit (Dichte, Viskosität und Oberflächenspannung) ein. Die beiden anderen Kennzahlen hängen auch von den Eigenschaften der Blasen selbst ab. Die EÖTVÖS-Zahl berücksichtigt den Blasendurchmesser und die REYNOLDS-Zahl zudem auch die Aufstiegs geschwindigkeit der Blasen.

Für ein Zweiphasen System lautet die MORTON-Zahl:

$$Mo = \frac{g \eta_l^4 (\rho_l - \rho_g)}{\rho_l^2 \sigma_{gl}^3} \quad (2.1)$$

mit g der Erdbeschleunigung, η_l der dynamischen Viskosität der Flüssigkeit, ρ_l der Flüssigkeitsdichte, ρ_g der Dichte der Gasphase und σ_{gl} der Oberflächenspannung.

Die EÖTVÖS-Zahl setzt die Gewichtskraft mit der Oberflächenspannung ins Verhältnis:

$$EO = \frac{g (\rho_l - \rho_g) d_{Bl}^2}{\sigma_{gl}} \quad (2.2)$$

mit d_{Bl} dem Blasendurchmesser.

Die REYNOLDS-Zahl ist das Verhältnis von Trägheitskraft zu Strömungskraft:

$$Re = \frac{v_{Bl} d_{Bl}}{\nu_l} \quad (2.3)$$

mit v_{Bl} der Aufstiegs geschwindigkeit der Blasen und ν_l der kinematischen Viskosität der Flüssigkeit.

Abbildung 2.3 gibt den graphischen Zusammenhang dieser Kennzahlen wieder [19]. Bei bekannten Stoffwerten der Flüssigkeit und des Gases sowie des Blasendurchmessers, lässt sich die Blasenform ablesen und die Aufstiegs geschwindigkeit der Blasen in erster Näherung aus der REYNOLDS-Zahl bestimmen.

In reinem Wasser sind sehr kleine Blasen sphärisch und besitzen eine unbewegliche Blasenoberfläche (Abbildung 2.2 a)), wodurch sie sich in strömungstechnischer Hinsicht wie Feststoffpartikeln verhalten. Der Übergang von starrer zu beweglicher Grenzfläche (Abbildung 2.2c)) findet in reinem Wasser bei einer Blasengröße von $d_{Bl} = 0,2 \text{ mm}$ statt. Die Blasenform ist weiterhin sphärisch, jedoch bildet sich im Blaseninneren eine Zirkulationsströmung aus, der HILLSche

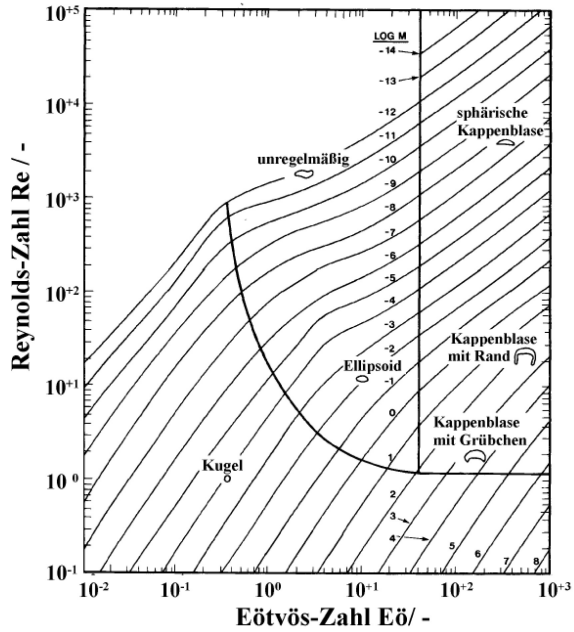


Abbildung 2.3: Gültigkeitsbereiche von Blasenformen bei einem ungehinderten Aufstieg [19]

Vortex. Durch die bewegliche Oberfläche sinkt der Geschwindigkeitsgradient an der Phasengrenzfläche, wodurch der Reibungswiderstand abnimmt. Im Vergleich mit einer formgleichen Feststoffpartikel ist die Aufstiegs geschwindigkeit für eine Blase mit beweglicher Phasengrenzfläche somit größer. Die Abweichung der Blase von der Kugelform tritt bei Durchmessern $d_{B1} > 1,0 \text{ mm}$ (Abbildung 2.2 c) und d)) ein. In der Literatur sind für den Übergang von sphärischer zu ellipsoider Blasenform verschiedene Werte zu finden: [24] $d_{B1} = 1,2 \text{ mm}$, [27] $d_{B1} = 2 \text{ mm}$. Die Aufstiegs geschwindigkeit nimmt aufgrund des ansteigenden Strömungsquerschnitts (erhöhter Strömungswiderstand) und der sich ausbildenden taumelnden Aufstiegsbewegung (zeitlich und räumlich transiente Strömungsablösung auf der Blasenrückseite) langsam ab. Der Übergang der Ellipsoidenform (Abbildung 2.2 c)) zur Kappenform (Abbildung 2.2 d)) findet bei $Eu > 40$ statt. Dies entspricht bei Wasser und einem ungehindertem Blasenauftstieg einem Durchmesser von $d_{B1} = 17,3 \text{ mm}$.

Bislang wurde der Effekt von Zusätzen, die z. B. die Oberflächenspannung verändern, nicht berücksichtigt. Abbildung 2.4 zeigt nun die Differenz der Aufstiegs geschwindigkeiten von Blasen in reinem Wasser und in verunreinigtem Wasser. In reinem Wasser steigt die Aufstiegs geschwindigkeit einer Blase bis zu einem Durchmesser von $d_{B1} = 1,3 \text{ mm}$ stetig bis auf $v_{B1} = 34 \text{ cm/s}$ an [25, 37]. In verunreinigtem Wasser (z.B. durch die Zugabe von Tensiden) erreicht die Aufstiegs geschwindigkeit erst bei Durchmessern von $d_{B1} > 20 \text{ mm}$ Werte von $v_{B1} = 30 \text{ cm/s}$ [66]. Auch der Übergang von der Kugelform zur ellipsoiden Blasenform verschiebt sich bei verunreinigtem Wasser zu Durchmessern von etwa $d_{B1} = 1,8 \text{ mm}$. Ebenso beobachtet BRAUER, dass sich der Übergang von starrer zu beweglicher Blasenoberfläche auf etwa $d_{B1} = 0,8 \text{ mm}$ verschiebt, was eine Folge der oberflächenstabilisierenden Wirkung der Tenside ist [17]. Die Anwesenheit der Tenside führt zu einer Immobilisierung der Phasengrenzfläche, so dass sich die Blasen wie Festkörper verhalten. Die Randbedingungen ändern sich folglich von reibungsfrei zu reibungsbehaftet, was einen Anstieg des Reibungswiderstandes und die beobachtete Reduzierung der Aufstiegs geschwindigkeit mit sich führt [62, 99]. Die Anwesenheit der Tenside führt zudem zu einer Verminderung der Blasenkoaleszenz [51]. GNOTKE berichtete dies sogar für hohe Gasgehalte ($> 20 \%$) in Zweiphasenströmungen [32].

Die Blasengröße und damit die Blasenauftstiegsgeschwindigkeit ist abhängig von der Bildung der Blasen an den gaseinleitenden Öffnungen. Bei den Bildungsmechanismen werden drei Bereiche unterschieden: Einzelblasenbildung,

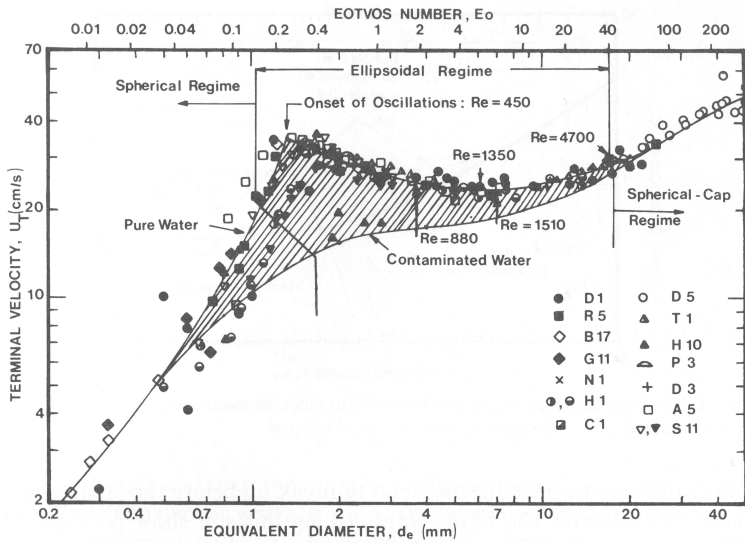


Abbildung 2.4: Aufstiegsgeschwindigkeit von Blasen in reinem und kontaminiertem Wasser [19]

Blasengasen und Strahlgasen, s. Abbildung 2.5. Die Unterteilung erfolgt gemäß [67] durch die WEBER-Zahl We :

$$We = \frac{\rho_l d_{Dü} v_{Dü}^2}{\sigma_{gl}} \quad (2.4)$$

mit ρ_l der Dichte der Flüssigkeit, $d_{Dü}$ dem Durchmesser der Düse, $v_{Dü}$ der Gasgeschwindigkeit in der Düse und σ_{gl} der Oberflächenspannung der Flüssigkeit gegenüber der Gasphase.

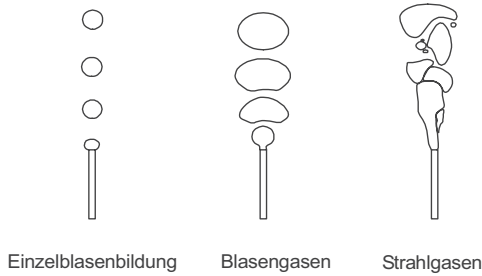


Abbildung 2.5: Mechanismen der Blasenbildung an Düsen [32]

Der Übergang zwischen den einzelnen Bildungsmechanismen ist abhängig vom Gasdurchsatz. Bei sehr geringen Volumenströmen findet die Einzelblasenbildung statt. Dabei ist die Größe der gebildeten Blasen nahezu konstant – monodispers. Eine gegenseitige Beeinflussung der Blasen ist auszuschließen. Mit zunehmendem Gasvolumenstrom steigt die Blasenbildungsfrequenz und es bildet sich eine Blasenkette, in der sich die Blasen gegenseitig beeinflussen können, s. Abbildung 2.5: Blasengasen. Der Übergang vom Blasen- zum Strahlgasen ist durch $We_{krit} > 2$ gekennzeichnet [67]. Im Bereich des Strahlgases wird angenommen, dass die Blasenbildung nicht mehr unmittelbar an der Düse erfolgt, sondern beim Zerfall der Strahls an dessen Ende durch turbulente Strömungskräfte geschieht. Der visuelle Eindruck eines kontinuierlichen Gasstrahls aus den Düsen wurde von RÄBIGER und VOGELPOHL jedoch widerlegt. Mit Hochgeschwindigkeitsaufnahmen zeigten sie, dass sich einzelne, durch Lamellen getrennte Blasen bilden und die Lamellen bei hohen Gasaustrittsgeschwindigkeiten zerschlagen werden [78]. Erst dann bildet sich ein größeres Gasvolumen, das an seinem oberen Ende in einzelne Blasen zerfällt. Die gebildeten Blasen sind nun nicht mehr monodispers, sondern besitzen eine Größenverteilung.

Die mittleren Durchmesser d_{Bl} dieser Größenverteilungen lassen sich im Strahlgasenbereich in Abhängigkeit vom Düsendurchmesser $d_{\text{Dü}}$ durch die von SIEMENS und GÜNTHER aufgestellte Gleichung (2.5) vorausberechnen [90]:

$$d_{\text{Bl}} = 0,72 Fr^{1/6} d_{\text{Dü}} \quad (2.5)$$

mit Fr der FROUDE-Zahl, die als das Verhältnis der Trägheitskraft zur Schwerkraft definiert ist

$$Fr = \frac{v_{\text{Dü}}^2}{g d_{\text{Dü}}} \quad (2.6)$$

mit g der Erdbeschleunigung. Die Gültigkeit dieser Gleichung ist nach KLUG ab $We = 6$ nicht mehr gegeben, da dann der Blasendurchmesser nicht mehr vom Gasdurchsatz abhängt [49].

Nach unten hin ist die Gültigkeit der Gleichung (2.5) durch $We = 2$ gegeben – dem Übergang zwischen Blasengasen und Strahlgasen. Darunter hängt der Blasendurchmesser neben der FROUDE-Zahl auch von der WEBER-Zahl und damit der Oberflächenspannung der Flüssigkeit ab [17]:

$$d_{\text{Bl}} = 1,817 \left(\frac{Fr}{We} \right)^{1/3} d_{\text{Dü}}. \quad (2.7)$$

Somit bilden sich in Flüssigkeiten mit niedriger Oberflächenspannung Blasen mit kleineren Durchmessern [57].

Die Blasenauftiegspeedigkeiten dieser Blasen können nach der von BRAUER [17] für starre Oberflächen angegebenen Gleichungen

$$v_{\text{Bl}} = \frac{1}{18} \frac{g d_{\text{Bl}}^2}{\nu_1} \quad (2.8)$$

berechnet werden. Bei beweglichen Oberflächen gilt in reinem Wasser für sphärische Blasen

$$v_{\text{Bl}} = 0,136 \frac{g^{0,76} d_{\text{Bl}}^{1,28}}{\nu_1^{0,52}}, \quad (2.9)$$

bzw. für elliptische Blasen

$$v_{\text{Bl}} = 1,91 \sqrt{\frac{\sigma_{\text{gl}}}{\rho_1 d_{\text{Bl}}}} \quad (2.10)$$

und für regellos geformte Blasen

$$v_{B1} = 0,714\sqrt{g d_{B1}} \quad (2.11)$$

mit ν_1 der kinematische Viskosität der Flüssigkeit, σ_{gl} der Oberflächenspannung der Flüssigkeit und ρ_1 der Dichte der Flüssigkeit.

Erfolgt die Blasenbildung nicht in eine ruhende Flüssigkeit, sondern wird diese von einer Flüssigkeitsströmung überlagert, bilden sich Blasen mit kleineren Durchmessern [79]. Konkrete Berechnungsansätze für Blasendurchmesser liegen in der Literatur jedoch nicht vor [8].

Dadurch, dass Gasblasen bewegliche Phasengrenzflächen besitzen, wird die Form der Blasen sowie ihre Aufstiegsgeschwindigkeit und Aufstiegsbahn beeinflusst. Zudem kann die Beweglichkeit der Phasengrenzfläche eine interne Zirkulation der Gasphase induzieren. Die einflussnehmenden Größen sind der Blasendurchmesser und die physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeit, wie Dichte, Viskosität und Oberflächenspannung. Bei den Untersuchungen wurden diese Flüssigkeitseigenschaften durch die Verwendung von Tensiden variiert.

2.3 Agglomeration

Neben den Einflüssen der Prozessparameter beeinflussen auch die Partikeln selber ihre Abscheidung aus den Gasblasen in die Flüssigkeit. Daher ist es wichtig, ihr Verhalten in der Gasphase zu kennen. Bei hohen Partikelkonzentrationen geschieht Agglomeration, wodurch sich die Partikelgröße aber auch die Partikelkonzentration in der Blase verändert. Dieser Effekt kann die Abnahme der Partikelkonzentration in der Gasphase aufgrund des Stofftransportes in die Flüssigkeit überlagern und zu einer weiteren Reduktion der Aerosolkonzentration führen. Um diesen Anteil quantifizieren zu können ist es erforderlich, das Agglomerationsverhalten der Partikeln zu kennen. Im Folgenden wird daher näher auf die Agglomeration eingegangen.

Aufgrund der stochastischen Kollisionen der Partikeln mit Molekülen des Trägergases kommt es zu einer Zitterbewegung der Partikeln. Diese unregelmäßige Bewegung der Partikeln wird als BROWNSche Molekularbewegung bezeichnet, benannt nach dem Botaniker BROWN, der dieses Phänomen bereits Anfang des 19. Jahrhunderts beobachtete. Die erste mathematische Beschreibung lieferte EINSTEIN ausgehend vom osmotischen Druck und der Diffusion kleiner, in einer Flüssigkeit suspendierten Kugeln.

Eine sehr viel direktere Ableitung ermittelte SMOLUCHOWSKI. Er ging direkt von der kinetischen Gastheorie aus und erhielt ein fast identisches Ergebnis

für die Verschiebung der Partikeln (bis auf einen Faktor von 0,65) wie EINSTEIN [39]. Die heute praktisch in der Messtechnik verwendete Definition des Diffusionskoeffizienten D_p , die auch im Folgenden verwendet wird, lautet:

$$D_p = \frac{k_B T}{3\pi \eta x_p} C_C(x) \quad (2.12)$$

mit k_B der BOLTZMANN-Konstante, T der absoluten Temperatur, η der dynamischen Viskosität des umgebenden Mediums und x_p dem Partikeldurchmesser, erweitert mit der CUNNINGHAM-Korrektur C_C , welche insbesondere ins Gewicht fällt, je kleiner die Partikeln sind. Das heißt, wenn die Partikelgröße im Bereich der mittleren freien Weglänge λ der Gasmoleküle liegt. Die CUNNINGHAM-Korrektur wird in dieser Arbeit unter Berücksichtigung der von DAVIES ermittelten Konstanten nach folgender Gleichung berechnet [20, 21]:

$$C_C = 1 + \frac{2\lambda}{x_p} \left[1,257 + 0,4 \exp \left[-\frac{0,55 x_p}{\lambda} \right] \right] \quad (2.13)$$

Aufgrund der Diffusion können Partikeln miteinander kollidieren und, bei hinreichender Haftung, eine größere Partikel bilden. Daneben haben weitere Faktoren Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung eines Partikelkollektivs. Allgemein lässt sich die Entwicklung der Partikelgrößenverteilung eines Aerosols durch die Koagulationsgleichung (GDE: General Dynamic Equation) beschreiben. Diese umfasst die Prozesse der Agglomeration und des Wachstums der Partikeln sowie die Quellen und Senken durch Nukleation und Deposition. Unter Agglomeration versteht man die Kombination von Kollision und erfolgreichem Aneinanderhaften der Partikeln. Verschmelzen oder vereinigen sich die kollidierenden Partikeln sogar zu einer sphärischen Partikel, so spricht man von Koagulation. Bei den Experimenten geschieht dies nur unmittelbar in der Entladezone der Generatoren. Danach werden die Partikeln so rasch mit dem Trägergas verdünnt und dadurch abgekühlt, dass sie in fester Form vorliegen und Agglomeration erfolgt. Da dies der für die hier ausgeführten Prozesse entscheidende Schritt ist, wird im Folgenden ausschließlich Agglomeration und nicht Koagulation betrachtet. Die Agglomeration kann aufgrund von Geschwindigkeitsgradienten zwischen den Partikeln durch BROWNSche Molekularbewegung, äußere Kräfte (Gravitation, elektrische Kräfte, etc.) oder Turbulenz verursacht werden.

Der weiterhin in der Koagulationsgleichung berücksichtigte Prozess des Partikelwachstums wird von Kondensation, Verdampfung oder durch Gasreaktionen mit der Partikeloberfläche bestimmt.

Die vollständige differentielle GDE für Aerosolpartikeln lautet nach FRIEDLANDER [26, 55]:

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \nabla(\dot{\vec{y}} N) + \frac{\partial}{\partial v}(\dot{v} N) = \left(\frac{\partial N}{\partial t} \right)_{\text{coll}} + R + S \quad (2.14)$$

mit N der Anzahlichte der Partikeln, $\dot{\vec{y}}$ der Geschwindigkeit eines Partikels mit dem Partikelvolumen v am Ort \vec{y} zur Zeit t , R einem Senkenterm und S einem Quellenterm. Dabei beschreibt die linke Seite der Gleichung die zeitliche und räumliche Veränderung der Anzahlichtefunktion und das Wachsen bzw. Schrumpfen der Partikeln durch Kondensation bzw. Verdampfung. Die rechte Seite der Gleichung beschreibt mit dem ersten Term die Veränderung in der Anzahlichtefunktion durch Partikelkollision, also Agglomeration. Die anderen beiden Terme sind R der Senken- (durch Deposition) und S der Quellenterm (durch Nukleation).

Bei den durchgeführten Versuchen ist neben der Agglomeration der Partikeln auch die Deposition der Partikeln an den Blasenoberflächen zu berücksichtigen. Ein Wachsen oder Schrumpfen der Partikeln in Folge von Nukleation oder Verdampfen tritt nicht ein. Ebenso gibt es keine anderen Quellen wodurch Partikeln entstehen könnten. Daher wird im Folgenden zunächst auf die Agglomerationsgleichung eingegangen. FRIEDLANDER [26] gibt für diesen Term folgende Gleichung an:

$$\left(\frac{\partial N(v)}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = \frac{1}{2} \int_0^v \beta(u, v-u) N(u) N(v-u) du - \int_0^\infty \beta(u, v) N(u) N(v) du \quad (2.15)$$

mit $N(v)$ der Anzahlichte der Partikeln mit dem Volumen v , t der Zeit und $\beta(u, v-u)$ dem Kollisionsfrequenzkoeffizienten der Partikeln mit dem Volumen u und $v-u$. Die weiteren Parameter sind entsprechend definiert. Der erste Term gibt die Bildung von Partikeln mit dem Volumen v durch die kleineren Partikeln mit den Volumen u und $v-u$ wieder. Der Faktor $1/2$ berücksichtigt, dass die Anzahl der Kollisionen unter dem Integral zweimal gezählt werden. Der zweite Term ist der Verlust der Partikeln mit dem Volumen v , die mit Partikeln aus allen Größenklassen kollidieren.

Nach KRUIS [53] lässt sich die Agglomerationsgleichung unter Annahme, dass die Agglomerate jeweils aus der gleichen Anzahl an gleichgroßen Primärpartikeln bestehen, vereinfachen zu:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -\beta N^2 \quad (2.16)$$

Zur Berücksichtigung der Senke durch die Deposition der Partikeln an den Blasenoberflächen wird dieser Ansatz um den Term (αN) erweitert:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -\beta N^2 + \alpha N \quad (2.17)$$

Für die Bestimmung der Kollisionsfrequenzkoeffizienten aufgrund BROWNScher Molekularbewegung muss die Abhängigkeit der Partikelgröße x_p zur mittleren freien Weglänge der die Partikeln umgebenden Gasmoleküle λ betrachtet werden. Ist die Partikelgröße klein gegenüber der mittleren freien Weglänge des Gases ($\lambda = 65 \text{ nm}$ für Stickstoff bei Raumtemperatur und Normaldruck), so spricht man vom frei molekularen Bereich. Sind die Partikeln deutlich größer, handelt es sich um den Kontinuumsbereich. Der Bereich dazwischen wird als Übergangsbereich bezeichnet. Außerdem ist zu beachten, dass feste Partikeln durch die Kollision Agglomerate mit unregelmäßiger Struktur bilden, falls sie diese nicht schon vorher besitzen. Die Struktur der Agglomerate kann nach WEBER [105] durch folgende Beziehung beschrieben werden:

$$N_{pp} = \frac{v}{v_{pp}} = A \left(\frac{x_p}{x_{pp}} \right)^{D_f} \quad (2.18)$$

mit N_{pp} der Anzahl der Primärpartikeln im Agglomerat mit dem Volumen v_{pp} und dem Durchmesser x_{pp} eines Primärpartikels, dem Gesamtvolumen des Agglomerates v und dessen rotationssymmetrischen Durchmessers x_p sowie D_f der fraktalen Dimension des Agglomerates und A einer Proportionalitätskonstanten. Mit der fraktalen Dimension und der Unterscheidung der verschiedenen Fälle für den Dimensionsvergleich zwischen Partikelgröße und mittlerer freier Weglänge der Gasmoleküle ergeben sich die folgenden Ergebnisse für die Kollisionsfrequenzkoeffizienten [65, 76]:

- frei molekularer Bereich mit $2 < D_f < 3$:

$$\beta(u, v) = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{2}{D_f} - \frac{1}{2}} \left(\frac{x_{pp}}{2} \right)^{(2 - \frac{6}{D_f})} \left(\frac{6k_B T}{\rho_p} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{u} + \frac{1}{v} \right)^{\frac{1}{2}} (u^{1/D_f} + v^{1/D_f})^2$$

$$(2.19)$$

- frei molekularer Bereich mit $D_f < 2$:

$$\beta(u, v) = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{4}{3}} \left(\frac{x_{pp}}{2}\right)^{-1} \left(\frac{6k_B T}{\rho_p}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{u} + \frac{1}{v}\right)^{D_f} (u^{1/D_f} + v^{1/D_f})^2 \quad (2.20)$$

- Kontinuumsbereich mit $1 < D_f < 3$:

$$\beta(u, v) = \frac{2k_B T}{3\eta_g} \left(\frac{1}{u^{1/D_f}} + \frac{1}{v^{1/D_f}}\right) (u^{1/D_f} + v^{1/D_f}) \quad (2.21)$$

mit k_B der BOLTZMANN-Konstanten, T der absoluten Temperatur, η_g der dynamischen Viskosität des Gases und ρ_p der Partikeldichte. Im Fall des frei molekularen Bereichs erhält man die Gleichung für den Kollisionsfrequenzkoeffizienten durch die Betrachtung der kinetischen Gastheorie unter der Annahme von festen, elastischen Kugeln. Zum Erhalt der Gleichung des Kollisionsfrequenzkoeffizienten im Kontinuumsbereich ist die Diffusionsgleichung für Partikeln mit dem Volumen v um ein angenommen räumlich fixiertes Partikel mit dem Volumen u zu lösen.

Die hier betrachteten Partikelgrößen befinden sich in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle, bzw. sind sie etwas größer und der Übergangsbereich ist gültig. FUCHS [27] hat für den gesamten Partikelgrößenbereich, also neben dem frei molekularen und dem Kontinuumsbereich auch für den Übergangsbereich, die folgende Gleichung für den Kollisionsfrequenzkoeffizienten vorgeschlagen:

$$\beta(x_{p,v}, x_{p,u}) = \frac{2\pi (D_{p,v} + D_{p,u}) (x_{p,v} + x_{p,u})}{\frac{x_{p,v} + x_{p,u}}{x_{p,v} + x_{p,u} + 2\sqrt{g_{p,v}^2 + g_{p,u}^2}} + \frac{8(D_{p,v} + D_{p,u})}{\sqrt{c_{p,v}^2 + c_{p,u}^2} (x_{p,v} + x_{p,u})}} \quad (2.22)$$

mit dem Diffusionskoeffizienten $D_{p,v}$ für ein Partikeln mit dem Volumen v , der Partikelgeschwindigkeit $c_{p,v}$, dem Übergangsparameter $g_{p,v}$ und der mittleren freien Weglänge der Partikeln $l_{p,v}$ gegeben nach [89]:

$$D_{p,v} = \frac{k_B T C_C(x_{p,v})}{3\pi \eta x_{p,v}} \quad (2.23)$$

$$c_{p,v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_{p,v}}} \quad (2.24)$$

$$g_{p,v} = \frac{(x_{p,v} + l_{p,v})^3 - (x_{p,v}^2 + l_{p,v}^2)^{3/2}}{3x_{p,v} l_{p,v}} - x_{p,v} \quad (2.25)$$

$$l_{p,v} = \frac{8 D_{p,v}}{\pi c_{p,v}} \quad (2.26)$$

Betrachtet man Gleichung (2.22) für den Fall einer monodispersen Ausgangspartikelgrößenverteilung, so vereinfacht sich ihre Form zu [40]:

$$\beta(r_{p,c}) = 8\pi D_p r_{p,c} \left(\frac{r_{p,c}}{2 r_{p,c} + \sqrt{2} g_p} + \frac{\sqrt{2} D_p}{c_p r_{p,c}} \right) \quad (2.27)$$

mit $r_{p,c}$ dem Kollisionsradius der Partikeln, in dem die fraktale Dimension der Partikeln beinhaltet ist durch den Zusammenhang [65]:

$$r_{p,c} = r_{pp} \left(\frac{v}{v_{pp}} \right)^{1/D_f} = r_{pp} (n_{pp})^{1/D_f} \quad (2.28)$$

mit r_{pp} dem Primärpartikelradius, v dem Volumen des Agglomerates, v_{pp} dem Volumen eines Primärpartikels und n_{pp} der Anzahl der Primärpartikeln im Agglomerat.

Der Einfluss der Struktur der Partikeln auf die Agglomeration wurde von WU [108] betrachtet und durch die fraktale Dimension berücksichtigt. Weiterhin kann auch die Ladung der Partikeln die Kollisionskinetik und damit die Agglomerationskinetik beeinflussen. KATZER ET. AL. [45] geben an, dass die Agglomeratstruktur nur einen geringen Einfluss auf die Kollisionsrate der Partikeln besitzt, jedoch die elektrostatischen Kräfte nicht zu vernachlässigen sind, da sie die Kollisionsrate nahezu verdoppeln können.

2.4 Benetzungskinetik

In Abschnitt 2.1 wurde die Benetzung der auf die Grenzfläche kommenden Partikeln durch die Flüssigkeit als ein entscheidender Aspekt für den Partikeltransport über die Grenzfläche angesprochen. Bevor jedoch auf die Benetzungskinetik eingegangen wird, wird zuerst die Lage eines Flüssigkeitstropfens auf einem ebenen Feststoff und damit die statische Benetzung der Flüssigkeit auf dem Feststoff betrachtet, s. Abbildung 2.6.

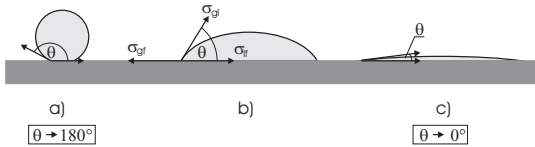


Abbildung 2.6: Flüssigkeitstropfen auf einem ebenen Feststoff umgeben von einer Gasphase – Beschreibung des Benetzungswinkels in diesem Dreiphasensystem mit den jeweiligen Oberflächenspannungen zwischen den einzelnen Zweiphasensystemen

Das Verhalten des Flüssigkeitstropfens auf der Feststoffoberfläche wird durch die Wechselwirkungen zwischen den Flüssigkeits- und Feststoffmolekülen bestimmt. In Abbildung 2.6 ist links der Fall gezeigt, dass die Kohäsionskräfte zwischen den Flüssigkeitsmolekülen untereinander deutlich stärker sind als die Adhäsionskräfte mit den Feststoffmolekülen. Der Tropfen spreitet kaum oder im Extremfall gar nicht, so dass er in nahezu kugelförmiger Form auf der Feststoffoberfläche liegt.

Rechts ist der Fall dargestellt, dass die Adhäsionskräfte deutlich größer sind als die Kräfte der Flüssigkeitsmoleküle untereinander. Folglich ist der Winkel θ zwischen der Flüssigkeitsoberfläche und der Feststoffoberfläche sehr klein. Maximal ist $\theta = 0^\circ$ bei vollständiger Benetzung [111]. In der Mitte ist ein moderates Benetzungsverhalten der Flüssigkeit gezeigt.

Wie sehr eine Flüssigkeit auf einem Feststoff spreitet, diese also benetzt, ist ersichtlich, wenn die Grenzflächenspannungen zwischen gasförmig/fester (gf), flüssig/fester (lf) sowie gasförmig/flüssiger (gl) Phase im Gleichgewicht sind. Der Kontaktwinkel zwischen der flüssigen und festen Phase wird Benet-

zungswinkel θ_{lf} genannt und kann mit der YOUNG-DUPRE-Gleichung berechnet werden [31]:

$$\sigma_{\text{gl}} \cos \theta_{\text{lf}} = \sigma_{\text{gf}} - \sigma_{\text{lf}}. \quad (2.29)$$

Laut SCHWUGER ET. AL. lassen sich zwei allgemeine Regeln für die Benetzung eines Feststoffes durch eine Flüssigkeit angeben [87]:

- „Gut benetzbare Festkörper haben eine hohe, schlecht benetzbare Festkörper haben eine niedrige freie Oberflächenenergie.“
- „Ein gegebener Feststoff wird von Flüssigkeiten mit niedriger freier Oberflächenenergie (bzw. Oberflächenspannung) besser benetzt als von Flüssigkeiten mit hohen Oberflächenenergien.“

ZISMAN fand empirisch den Zusammenhang zwischen dem Benetzungswinkel θ_{lf} und der Oberflächenspannung der Flüssigkeit mit dem Gas σ_{gl} , s. Abbildung 2.7.

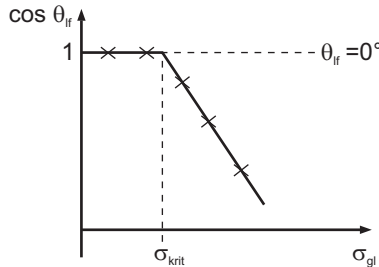


Abbildung 2.7: Zusammenhang zwischen Benetzungswinkel θ_{lf} und Oberflächenenergie σ_{gl} der Flüssigkeit; mit σ_{krit} der kritische Oberflächenspannung [87]

Dabei ermittelte er die sogenannte kritische Oberflächenspannung σ_{krit} , oberhalb dieser ein linearer Zusammenhang zwischen dem Benetzungswinkel θ_{lf} und der Oberflächenspannung der Flüssigkeit σ_{gl} besteht. Die Flüssigkeit bildet einen Tropfen auf dem Feststoff, wobei der Winkel zwischen der Flüssigkeitsoberfläche und dem Feststoff von der Oberflächenspannung der Flüssigkeit abhängt. Unterhalb der kritischen Oberflächenspannung σ_{krit} spreiten die Flüssigkeiten spontan auf der Feststoffoberfläche [31]. Die YOUNG-DUPRE-

Gleichung (Gleichung (2.29)) verändert sich dann unter Berücksichtigung der kritischen Oberflächenspannung zu:

$$\sigma_{\text{gf}} - \sigma_{\text{lf,krit}} = \sigma_{\text{krit}} \cos 0^\circ = \sigma_{\text{krit}}, \quad (2.30)$$

beziehungsweise mit der Annahme, dass $\sigma_{\text{lf,krit}}$ vernachlässigbar gegenüber σ_{gf} ist, zu [87]:

$$\sigma_{\text{gf}} \approx \sigma_{\text{krit}}. \quad (2.31)$$

Damit kann aus der Kenntnis der Grenzflächenspannung des Feststoffes auf die kritische Oberflächenspannung geschlossen werden. Für Kohlenwasserstoffgruppen geben SCHWUGER ET.AL. kritische Oberflächenspannungen zwischen 20 mN/m und 35 mN/m an.

BINKS untersuchte den Benetzungswinkel von Partikeln an Luft-Wasser-Phasengrenzen [10, 11]. Im Rahmen seiner Betrachtungen ging er von der Annahme aus, dass die Wasseroberfläche an den Partikeln keinen Meniskus ausbildet. Bei den folgenden Betrachtungen wird analog davon ausgegangen, dass die Krümmung der Wasseroberfläche an den Partikeln vernachlässigt werden kann. Damit können drei Zustände des Benetzungswinkels unterschieden werden, nämlich größer, gleich oder kleiner 90° , s. Abbildung 2.8.

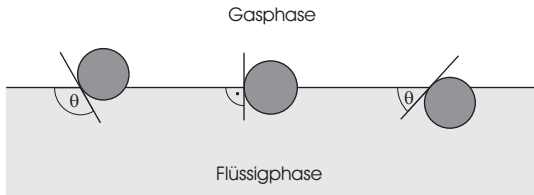


Abbildung 2.8: Partikeln in einer Flüssigkeitsoberfläche mit schlechter, moderater und guter Benetzung, bzw. entsprechendem Benetzungswinkeln (von links nach rechts)

Partikeln mit einem Benetzungswinkel von $\theta_{\text{lf}} = 90^\circ$ oder der „richtigen“ Oberflächenspannung sind nahezu irreversibel in der Grenzfläche adsorbiert [73]. Ist der Benetzungswinkel $\theta_{\text{lf}} > 90^\circ$, werden die Partikeln schlecht von der Flüssigkeit benetzt, so dass sie sich zum größeren Anteil in der Gasphase befinden. Beim entgegengesetzten Fall von $\theta_{\text{lf}} < 90^\circ$ tauchen die Partikeln zu einem größeren Anteil in die Flüssigkeit ein. Für den Partikeltransport aus der

Gasphase in die Flüssigkeit ist demnach ein möglichst kleiner Benetzungswinkel zwischen Partikelmaterial und Flüssigkeit vorteilhaft.

Die benötigte Desorptionsenergie E_{desorp} , um eine Partikel aus der Phasengrenzfläche in Richtung des Gases zu entfernen, ergibt sich bei bekanntem Benetzungswinkel θ_{lf} und der Oberflächenspannung σ_{gl} unter der für Nanopartikeln zulässigen Vernachlässigung des Einflusses der Erdanziehung zu [5, 82]:

$$E_{\text{desorp}} = \pi r_p^2 \sigma_{\text{gl}} (1 + \cos \theta_{\text{lf}})^2 \quad (2.32)$$

mit r_p dem Radius der Partikeln, mit dem sie quadratisch skaliert. Dementsprechend desorbieren Partikeln mit einem kleineren Radius leichter als größere Partikeln. Abbildung 2.9 gibt diesen Sachverhalt für einen Benetzungswinkel $\theta_{\text{lf}} = 90^\circ$ und das System Wasser/Luft ($\sigma = 72,75 \text{ mN/m}$) bei 20°C und Atmosphärendruck wieder. Der Vergleich der Desorptionsenergie mit der ebenfalls eingezeichneten kinetischen Energie eines Teilchens zeigt, dass Partikeln mit diesem Benetzungswinkel ohne äußere Einwirkung die Grenzfläche nicht verlassen können.

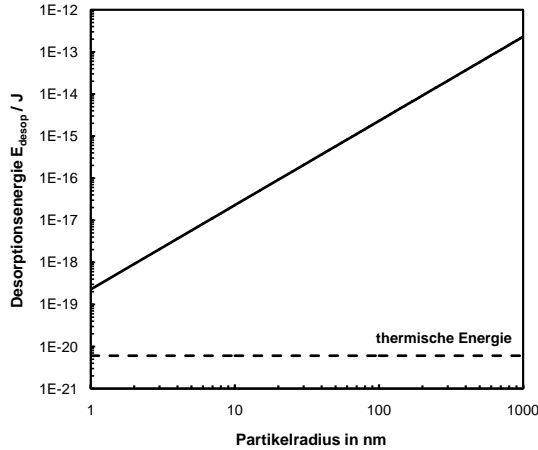


Abbildung 2.9: Desorptionsenergie in Abhängigkeit der Partikelgröße für das Stoffsystem Wasser-Luft mit der Grenzflächenspannung $\sigma = 72,75 \text{ mN/m}$ bei $T = 20^\circ\text{C}$ und Atmosphärendruck und einem Benetzungswinkel von $\theta_{\text{lf}} = 90^\circ$ sowie die thermische Energie

Weiterhin ist die Abhängigkeit der Desorptionsenergie vom Benetzungswinkel exemplarisch für eine 50 nm-Partikel in Abbildung 2.10 dargestellt. Dabei ist als betrachtete Richtung der Desorption die Gasphase gewählt. Für Partikeln mit kleinen Benetzungswinkeln ($\theta_{\text{If}} < 90^\circ$) ist die Desorptionsenergie deutlich größer als für Partikeln mit größeren Benetzungswinkeln. Bei Benetzungswinkeln von $\theta_{\text{If}} > 150^\circ$ nimmt die Desorptionsenergie rasch ab. Partikeln mit großen Benetzungswinkeln können theoretisch betrachtet folglich leichter desorbieren als kleinere. Im Vergleich der Desorptionsenergie mit der thermischen Energie eines Partikels ergibt sich jedoch, dass erst Partikeln mit einem Benetzungswinkel größer 175° eine Wasseroberfläche ($\sigma_{\text{gl}} = 72,75 \text{ N/m}$) aufgrund ihrer thermischen Energie verlassen können. Partikeln mit $\theta_{\text{If}} < 175^\circ$ bleiben an der Flüssigkeit haften.

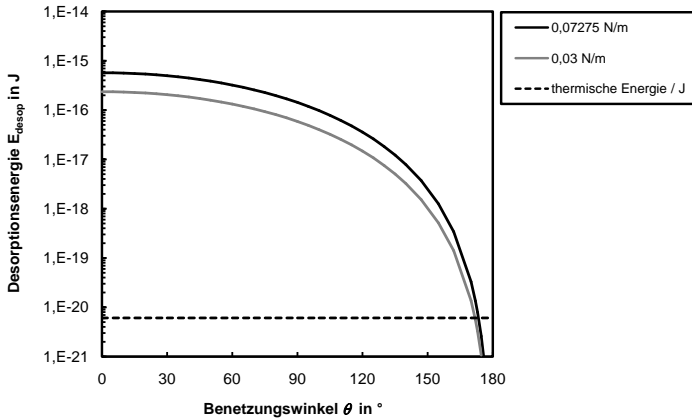


Abbildung 2.10: Desorptionsenergie in Abhängigkeit des Benetzungswinkels θ_{If} für den Übergang einer Partikelr ($x_p = 50 \text{ nm}$) in die Flüssigkeit und das Stoffsystem Wasser/Luft mit der Grenzflächenspannung $\sigma_{\text{gl}} = 72,75 \text{ mN/m}$ bei 20°C und Atmosphärendruck sowie die thermische Energie

Diese theoretisch gefundenen hohen Haftwahrscheinlichkeiten von Partikeln an Flüssigkeitsoberflächen (selbst bei schlechten Benetzungswinkeln) werden durch die von SCHMIDT [86] zitierten, experimentellen Untersuchungen zur Partikelabscheidung an Tropfen bestätigt.

Die Position der Partikel in der Phasengrenzfläche, d.h. wie weit die Partikel in die Flüssigkeit eindringt, wird durch den Benetzungswinkel zwischen der Flüssigkeit und dem Feststoff sowie der Partikelgröße bestimmt [12]. Die bisherigen Betrachtungen beziehen sich auf diesen statischen Zustand. Im Folgenden wird auf die Kinetik des Partikeltransfers aus der Gasphase in die Flüssigkeit eingegangen.

ROHATGI beschreibt das Eintauchen einer runden Partikel in eine Flüssigkeit, [81]. Im Folgenden wird der Sonderfall des Eintauchens einer Kugel aus einer Gasphase in eine Flüssigkeit näher betrachtet Abbildung 2.11. Die dabei

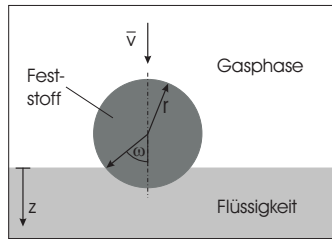


Abbildung 2.11: Eintauchen einer sphärischen Partikel in eine Flüssigkeit, mit \bar{v} der mittleren Auftreffgeschwindigkeit der Partikel auf die Phasengrenzfläche, r dem Partikelradius, ω dem Winkel der Eintauchtiefe und der Eintauchrichtung z

getroffenen Annahmen sind:

- die Partikel ist sphärisch
- die Partikelgröße liegt im Nanometerbereich
- der Benetzungswinkel zwischen fest/flüssig bewirkt keine Deformation der Flüssigkeitsoberfläche
- die Oberflächenenergien sind konstant und isotrop
- es gibt keine Strömung in der Gasphase
- es gibt keine Strömung in der Flüssigkeit
- es gibt keine chemische Reaktion zwischen Feststoff und Flüssigkeit
- die gravitationsbedingten Kräfte können vernachlässigt werden
- Ladungskräfte werden vernachlässigt

Daraus ergeben sich die zu berücksichtigenden Kräfte für den Eintauchvorgang einer Partikel aus einer Gasphase in eine Flüssigkeit:

- resultierende Kraft durch Veränderung der Oberflächenenergien
- Reibungskraft durch Eintauchen der Partikeln in die Flüssigkeit
- resultierende Kraft aus der Bewegungsenergie der Partikeln vor dem Auftreffen auf die Phasengrenzfläche

Die Änderung der Oberflächenenergie des Dreistoffsystems ΔE_s setzt sich aus den Energieänderungen der Zweistoff-Grenzflächen flüssig/fest, gas/flüssig und gas/fest zusammen. Diese beruhen auf den Änderungen ihrer Flächenanteile. Mit Gleichung (2.29) und unter Berücksichtigung, dass die Abnahme der gas/fest-Grenzfläche der Zunahme der flüssig/fest-Grenzfläche entspricht, ergibt sich die Änderung in der Oberflächenenergie eines sphärischen Partikels zu [81]:

$$\Delta E_s(\omega) = \sigma_{gl} \pi r_p^2 (\cos \omega - 1) (\cos \omega + 1 + 2 \cos \theta_{lf}) . \quad (2.33)$$

mit ω dem Winkel der Eintauchtiefe und r_p dem Radius der Partikel.

Die resultierende Kraft F_s in Eintauchrichtung (in Abbildung 2.11 als z -Achse eingetragen) ergibt sich dann mit:

$$z = r_p - r_p \cos \omega \quad \text{bzw.} \quad \frac{dz}{d\omega} = r_p \sin \omega \quad (2.34)$$

zu:

$$F_s = 2 \pi r_p \sigma_{gl} (\cos \omega + \cos \theta_{lf}) . \quad (2.35)$$

Für die Reibungskraft F_w der Flüssigkeit wird das Gesetz von STOKES verwendet, wobei vereinfachend angenommen wird, dass während des gesamten Eintauchvorgangs die Viskosität der Flüssigkeit η_l wirksam ist:

$$F_w = 6 \pi \eta_l r_p \dot{z} \quad (2.36)$$

mit der sich während des Eintauchvorgangs verändernden Geschwindigkeit der Partikel \dot{z} . Durch das Einsetzen der Viskosität der Flüssigkeit erhält man eine maximale Reibungskraft. Sie wird in der Realität etwas kleiner sein. Würde die Viskosität von Luft verwendet, würde man ein unteres Limit für die effektive Reibungskraft erhalten.

Die resultierende Kraft F_r auf die Partikeln folgt mit Gleichung (2.34), Gleichung (2.35) und Gleichung (2.36) zu:

$$F_r = -F_w + F_s \quad (2.37)$$

$$m \ddot{z} + 3 \pi \eta_l x_p \dot{z} + 2 \pi \sigma_{gl} z - 2 \pi \sigma_{gl} r_p (1 + \cos \theta) = 0. \quad (2.38)$$

Diese Differenzialgleichung hat einen homogenen und einen inhomogenen Anteil. Sie beschreibt eine Bewegungsform mit gleichmäßig wirkender Beschleunigung (Abbremsung) in z -Richtung. Ein Lösungsansatz ist:

$$z = -2r e^{-\kappa t} \quad (2.39)$$

Die Gültigkeit dieses Modells ist auf den Eintauchvorgang ($0 < z < 2r_p$) beschränkt.

Die vollständige Lösung der inhomogenen Differentialgleichung zur Beschreibung der Kinetik des Eintauchvorgangs einer Partikel ergibt sich dann zu:

$$z = A e^{-\kappa_1 t} + B e^{-\kappa_2 t} + r_p (1 + \cos \theta_{lf}) \quad (2.40)$$

mit den Faktoren A und B , die sich aus den Startbedingungen der Bewegung $z(t=0) = 0$ und $\dot{z}(t=0) = \bar{v}$ ermitteln lassen:

$$A = \frac{\bar{v} - r_p (1 + \cos \theta_{lf}) \kappa_2}{\kappa_2 - \kappa_1}, \quad (2.41)$$

$$B = -(A + r_p (1 + \cos \theta_{lf})). \quad (2.42)$$

Die Lösung des homogenen Teils mit diesem Ansatz führt zu einer quadratischen Gleichung mit den Wurzeln κ_1 und κ_2 :

$$\kappa_1 = \frac{3 \pi \eta_l r_p}{m_p} + \sqrt{\frac{(6 \pi \eta_l r_p)^2}{4 m_p^2} - \frac{2 \pi \sigma_{gl}}{m_p}}, \quad (2.43)$$

$$\kappa_2 = \frac{3 \pi \eta_l r_p}{m_p} - \sqrt{\frac{(6 \pi \eta_l r_p)^2}{4 m_p^2} - \frac{2 \pi \sigma_{gl}}{m_p}}. \quad (2.44)$$

Abbildung 2.12, Abbildung 2.13 und Abbildung 2.14 zeigen nun diese Teilchenkinetik. Es ist die zeitliche Entwicklung des Eintauchweges z in Abhängig-

keit von Benetzungswinkel θ_{lf} , Viskosität der Flüssigkeit η_l und Oberflächenspannung σ_{gl} dargestellt.

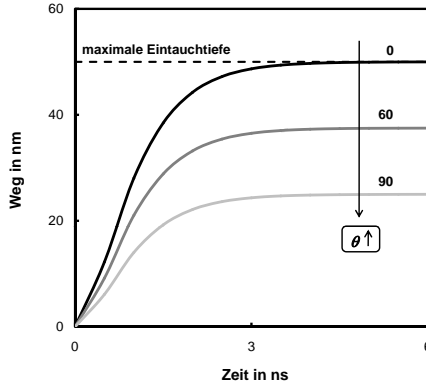


Abbildung 2.12: Eintauchen einer Partikel mit einem Durchmesser $x_p = 50$ nm für verschiedene Benetzungswinkel zwischen Flüssigkeit und Partikelmateriale (Dynamische Viskosität $\eta_l = 1$ mPa.s, Oberflächenspannung der Flüssigkeit $\sigma_{gl} = 70$ mN/m, Partikeldichte $\rho_p = 1850$ kg/m³, Partikelgeschwindigkeit in der Gasphase $\bar{v} = 0$ m/s)

Die in [12] für statische Betrachtungen getroffenen Aussage, dass die Partikel bis zu einer Tiefe $z = r_p (1 + \cos \theta_{lf})$ eintaucht, wird auch bei Berücksichtigung der Kinetik des Eintauchvorgangs gefunden. Hier ergibt sich dies als Asymptote des Eintauchweges, da in der Modellvorstellung keine weiteren Kräfte (wie z.B. Strömungskräfte parallel zur Phasengrenzfläche) in der Flüssigkeit betrachtet werden. Die Zeit bis zum Erreichen der maximalen Eintauchtiefe wird durch die Eigenschaften der Flüssigkeit bestimmt. Eine höhere Viskosität oder niedrigere Oberflächenspannung verlängert die Zeit bis der Gleichgewichtszustand des Dreiphasensystems erreicht ist. Größere Viskosität erhöht die Reibungskräfte, die dem Eintauchen der Partikel entgegenwirken und eine geringere Oberflächenspannung reduziert den Energiegewinn des Systems bei Änderung der Oberflächenenergie, s. Abbildung 2.13 und Abbildung 2.14.

Der Einfluss der Partikelgröße auf die Zeit bis zum Erreichen der maximalen Eintauchtiefe ist in Abbildung 2.15 dargestellt, wobei außer der Partikelgröße alle anderen Parameter (Oberflächenspannung, Benetzungswinkel, Viskosität)

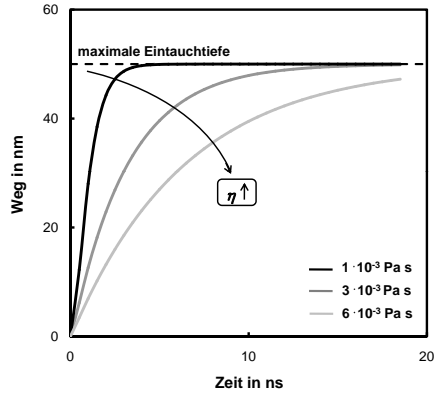


Abbildung 2.13: Eintauchen einer Partikel mit einem Durchmesser $x_p = 50$ nm mit Variation der Viskosität (Benetzungswinkel $\theta_{lf} = 0^\circ$, Oberflächenspannung der Flüssigkeit $\sigma_{gl} = 70$ mN/m, Partikeldichte $\rho_p = 1850$ kg/m³, Partikelgeschwindigkeit in der Gasphase $\bar{v} = 0$ m/s)

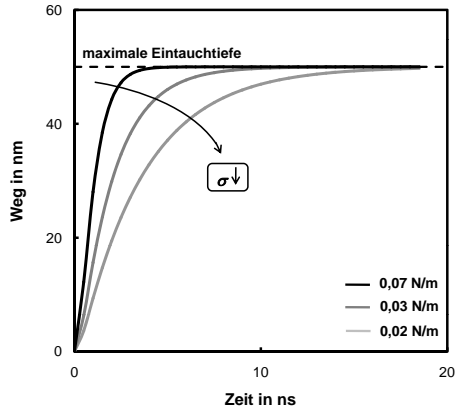


Abbildung 2.14: Eintauchen einer Partikel mit einem Durchmesser $x_p = 50$ nm mit Variation der Oberflächenspannung der Flüssigkeit (Benetzungswinkel $\theta_{lf} = 0^\circ$, Dynamische Viskosität $\eta_l = 1$ mPa s, Partikeldichte $\rho_p = 1850$ kg/m³, Partikelgeschwindigkeit in der Gasphase $\bar{v} = 0$ m/s)

konstant gehalten wurden. Zur anschaulicheren Darstellung wurde der Eintauchweg z der Partikel auf den Partikeldurchmesser x_p normiert. Bei einem Benetzungswinkel $\theta_{lf} = 0^\circ$ ergibt sich die maximale Eintauchposition einer Partikel von 1, wie im Beispiel gewählt. Ein Vergleich der Eintauchzeiten zeigt, dass diese linear mit der Partikelgröße skaliert. Generell ergeben sich sehr schnelle Benetzungszeiten im Nanosekundenbereich.

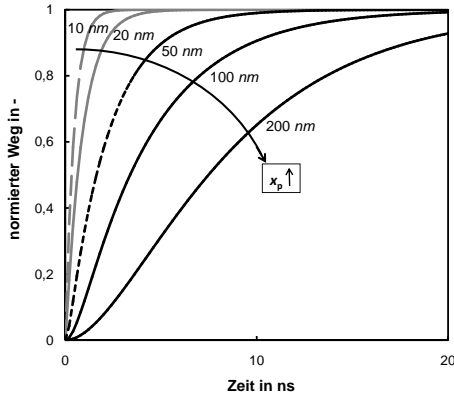


Abbildung 2.15: normierte Eintauchzeit einer Partikel in Abhängigkeit der Partikelgröße (Benetzungswinkel $\theta_{lf} = 0^\circ$, Dynamische Viskosität $\eta_l = 2 \text{ mPa s}$, $\sigma_{gl} = 66 \text{ mN/m}$, Partikeldichte $\rho_p = 1850 \text{ kg/m}^3$, Partikelgeschwindigkeit in der Gasphase $\bar{v} = 0 \text{ m/s}$)

Bislang betrug die Geschwindigkeit der Partikel vor dem Auftreffen der Partikel auf die Phasengrenzfläche $\bar{v} = 0 \text{ m/s}$, um die Abhängigkeit der Eintauchzeit von den Parametern der Partikel und der Flüssigkeit darzustellen. In Abbildung 2.16 ist nun die Abhängigkeit des Eintauchweges einer $x_p = 50 \text{ nm}$ Partikel mit einem Benetzungswinkel $\theta_{lf} = 60^\circ$ von der Geschwindigkeit der Partikel vor Auftreffen auf die Grenzfläche gezeigt. Die Eintauchtiefe entsprechend des Benetzungswinkels beträgt $z = r_p (1 + \cos \theta_{lf}) = 37,5 \text{ nm}$.

Erst bei sehr großen Anfangsgeschwindigkeiten ($\bar{v}(50 \text{ nm}) = 195 \text{ m/s}$) der Partikel, beeinflusst diese Geschwindigkeit den Eintauchvorgang. Diese notwendige, hohe Anfangsgeschwindigkeit der Partikel, um es bis zu ihrem Durchmesser eintauchen zu lassen, verwundert zunächst. Als Eingangsgröße in das Modell zur Beschreibung der Benetzungskinetik wird jedoch angenommen,

dass während des gesamten Eintauchvorgangs die Viskosität der Flüssigkeit wirkt. Die daraus resultierende bremsende Kraft auf die Partikel wird dadurch überbewertet. Zudem berücksichtigt ROHATGI bei der Betrachtung der Änderung der Oberflächenenergie des Dreistoffsystems nur die Spreitungsbenetzung. Durch Berücksichtigung von Adhäsionsbenetzung und Immersionsbenetzung nach SCHWUGER [87] kann das Modell verfeinert werden.

Die Abhängigkeit der Eintauchgeschwindigkeit, die eine Partikel benötigt um bis zu ihrem Durchmesser einzutauchen, ist in Abbildung 2.17 in Abhängigkeit des Benetzungswinkels θ_{f} dargestellt.

Für kleine Benetzungswinkel $\theta_{\text{f}} = 10^\circ$ bis 30° ist die Geschwindigkeit, die eine Partikel bis zu ihrem Durchmesser eintauchen lässt, etwas halb so groß im Vergleich zu Partikeln mit Benetzungswinkeln größer 135° . Absolut gesehen sind diese sehr hohen, notwendigen Geschwindigkeiten der Partikeln vor dem Auftreffen auf die Phasengrenzfläche durch die Verfeinerung des Modells zu überprüfen. Relativ gesehen gibt Abbildung 2.17 die Abhängigkeit der Geschwindigkeit vom Benetzungswinkel gut wieder.

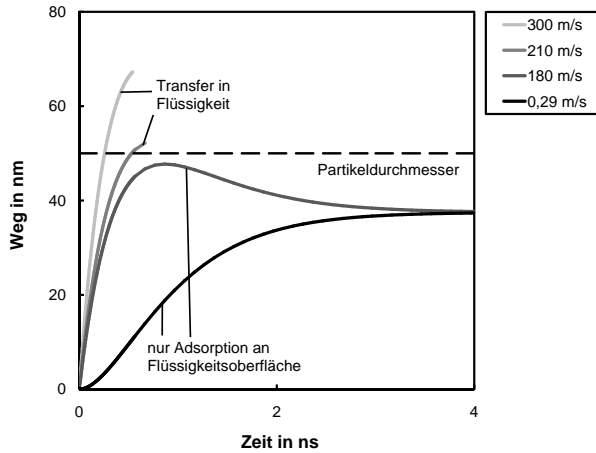


Abbildung 2.16: Eintauchtiefe einer 50 nm Partikel in Abhängigkeit der Partikelgeschwindigkeit in der Gasphase vor dem Auftreffen auf die Grenzfläche (Benetzungswinkel $\theta_{\text{f}} = 60^\circ$, Dynamische Viskosität $\eta_{\text{l}} = 1 \text{ mPa s}$, $\sigma_{\text{gl}} = 72,72 \text{ mN/m}$, Partikeldichte $\rho_{\text{p}} = 1850 \text{ kg/m}^3$)

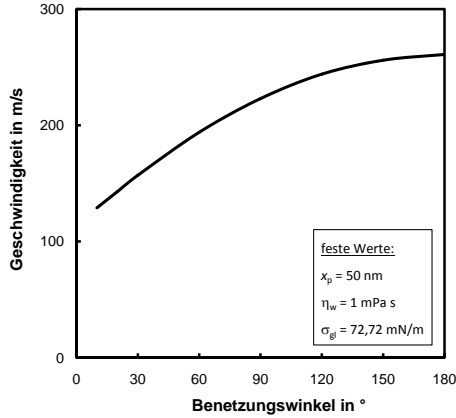


Abbildung 2.17: notwendige Geschwindigkeit einer Partikel, um die Eintauchtiefe des Partikeldurchmessers zu erreichen, in Abhängigkeit des Benetzungswinkels θ_{IF}

2.5 Stofftransport und Trenngrad

Neben der Benetzungskinetik hängt der Stofftransport der Partikeln aus den Blase in die umgebende Flüssigkeit von der Auftreffrate und der Zeit des Kontakts der Gas- und Flüssigphase ab. Allgemein lässt sich der Stofftransport von Partikeln aus einer Gasphase in eine Flüssigkeit durch die Stoffstromdichte j der Partikeln auf die zum Stofftransport zur Verfügung stehenden Oberfläche A beschreiben. Nimmt man an, dass die Partikelstromdichte isotrop ist, so lässt sich für eine Einzelblase der gesamte Stoffstrom J schreiben als:

$$J = j \int dA = j \pi d_{\text{Bl}}^2. \quad (2.45)$$

Die Stoffstromdichte hängt von den Eigenschaften der Partikeln (bzw. des Aerosols) und den ihnen aufgeprägten Randbedingungen (z. B. Strömungen in den Gasphase) ab. Für die Stoffstromdichte aufgrund von thermischer Bewegung der Partikeln ohne Strömungen in der Gasphase ergibt sich für die zeitliche Änderung der Partikelanzahl in der Blase:

$$J = -\frac{dN}{dt} = \frac{1}{4} c \bar{v} \pi d_{\text{Bl}}^2 \quad (2.46)$$

mit c der Partikelkonzentration pro Volumeneinheit, \bar{v} der mittleren Geschwindigkeit der Partikel in Richtung der Phasengrenzfläche und d_{Bl} dem Durchmesser der Blase. Bei der Mittelwertbildung \bar{v} wurde angenommen, dass die Gasmoleküle im thermischen Gleichgewicht sind, also einer MAXWELL-Geschwindigkeitsverteilung gehorchen.

Mit der Anzahl der Partikel pro Blase N :

$$N = c \frac{\pi}{6} d_{\text{Bl}}^3 \quad (2.47)$$

folgt für die Beschreibung der zeitlichen Entwicklung der Partikelanzahl in der Blase:

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{3}{2} N \frac{\bar{v}}{d_{\text{Bl}}}, \quad (2.48)$$

$$N(t) = N_0 e^{-\frac{3}{2} \frac{\bar{v}}{d_{\text{Bl}}} t}, \quad (2.49)$$

$$= N_0 e^{-\alpha_{\text{therm}} t} \quad (2.50)$$

mit N_0 der anfänglichen Partikelanzahl pro Blase und α_{therm} dem Depositionskoeffizienten aufgrund der thermischen Partikelbewegung aus einem ruhenden Gas (keine Konvektionsströmung)

$$\alpha_{\text{therm}} = \frac{3}{2} \frac{\bar{v}}{d_{\text{Bl}}}. \quad (2.51)$$

In Kapitel 2.2 wurde gezeigt, dass bei den Experimenten eine Strömung in den Blasen nicht ausgeschlossen werden kann. Sie bewirkt eine zusätzliche Vermischung der Partikel in der Blase im Vergleich zu einem ruhenden Gasvolumen. FUCHS betrachtete die Abscheidung von Partikeln aus Blasen unter Berücksichtigung genau dieser internen Zirkulationen. In seiner Modellvorstellung steigen einzelne Blasen in ruhendem Wasser auf und die Strömungsreibung an der Blasengrenzfläche verursachte eine blaseninterne Zirkulation. Um die Partikelabscheidung an der Grenzfläche unter diesem Einfluss zu beschreiben, unterscheidet FUCHS drei Prozesse und zwar die Sedimentation, die Trägheit und die Diffusion. Für die Änderung der Partikelanzahl N in einer aufsteigenden Blase wählt er dann den folgenden Ansatz [27]:

$$\frac{dN}{dt} = -\alpha_{\text{D}} N - \alpha_{\text{I}} N - \alpha_{\text{S}} N \quad (2.52)$$

mit den Depositionskoeffizienten für Diffusion α_D , Trägheit α_I und Sedimentation α_S . Für Letzteren fand FUCHS die folgende Beziehung:

$$\alpha_S = \frac{3 g \tau}{4 R_{Bl}} \quad (2.53)$$

mit g der Erdbeschleunigung, τ der Partikelrelaxationszeit und R_{Bl} dem Blasenradius.

Die Trägheitsabscheidung erfolgt überwiegend an den Polen der Blase, da dort die schärfste Umlenkung der Strömung stattfindet. Dieser Depositionskoeffizient α_I enthält zusätzlich die Aufstiegsgeschwindigkeit der Blasen v_{Bl} :

$$\alpha_I = \frac{9 v_{Bl}^2 \tau}{2 R_{Bl}^2} \quad (2.54)$$

Zur Bestimmung des Depositionskoeffizienten α_D infolge von Diffusion betrachtet FUCHS vorwiegend die Äquatorzone der Blase. Die Zirkulation verläuft dort in einer sehr dünnen Schicht (Dicke δ) parallel zur Grenzfläche, s. Abbildung 2.18.

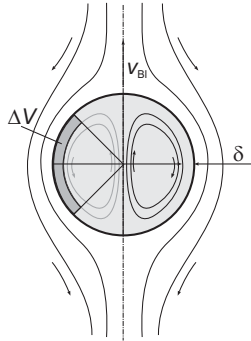


Abbildung 2.18: Blasenauftstieg mit eingezeichneter Dicke δ nahe der Blasenoberfläche aus der nach FUCHS die Partikelabscheidung aus dem Volumengürtel ΔV erfolgt; v_{Bl} : Blasenauftstiegsgeschwindigkeit

Aus strömungstechnischen Betrachtungen außerhalb und innerhalb der Blase folgt, dass die äquatoriale Zirkulationsgeschwindigkeit v_{equ} dort größer ist

als die Blasenauftstiegsgeschwindigkeit v_{Bl} . Quantitativ ermittelte FUCHS den Faktor $\frac{3}{2}$:

$$v_{\text{equ}} = \frac{3}{2} v_{\text{Bl}}. \quad (2.55)$$

Die Dicke δ der Schicht und der zugehörige Volumengürtel ΔV um die Äquatorzone herum wird von der Blasenauftstiegsgeschwindigkeit v_{Bl} beeinflusst. Bei Partikelabscheidung aus diesem Gürtelvolumen heraus ergibt sich für die Anzahl N der pro Zeiteinheit abgeschiedenen Teilchen und für den Koeffizienten α_{D} :

$$N = 2,4 \pi c \sqrt{D_{\text{p}} R_{\text{Bl}}^3 v_{\text{Bl}}} \quad (2.56)$$

$$\alpha_{\text{D}} = \frac{\Phi}{\frac{4}{3} \pi R_{\text{Bl}}^3 c} \quad (2.57)$$

$$\Rightarrow \alpha_{\text{D}} = 1,8 \sqrt{\frac{D_{\text{p}} v_{\text{Bl}}}{R_{\text{Bl}}^3}} \quad (2.58)$$

mit der Partikelkonzentration c pro Volumeneinheit, dem Diffusionskoeffizienten D_{p} (s. Gleichung (2.12)), dem Blasenradius R_{Bl} und der Blasenauftstiegsgeschwindigkeit v_{Bl} . Die Diffusionsabscheidung an den Polen der Blase wird vernachlässigbar.

Für Partikeln deutlich kleiner als $1 \mu\text{m}$ sind die Beiträge der Sedimentations- und Trägheitsabscheidung gegenüber der Diffusionsabscheidung ebenfalls so gering, dass sie vernachlässigt werden können [41]. In den obigen Gleichungen sind die Depositionsparameter auf die Kontaktzeit zwischen der Gasphase und der Flüssigkeit bezogen. Somit folgt für die Entwicklung der Partikelanzahl in einer Blase mit interner Zirkulation über der Blasenauftstiegszeit t ein exponentieller Verlauf:

$$N(t) = N_0 e^{-\alpha_{\text{D}} t}. \quad (2.59)$$

Zur Beschreibung der Effektivität des Stofftransports in einer Blasenkammer kann sowohl den Trenngrad, bzw. die Trennkurve, als auch der Gesamtabscheidegrad herangezogen werden. Die hier zu betrachtenden Partikelfractionen unterteilen sich jeweils in die Bereiche der Gasphase vor der Blasenkammer, in der sich alle Partikeln befinden (Aufgabegut – Begriffswahl analog zur Filtrationstechnik, s. [60]), der Flüssigkeitsphase in der Blasenkammer, in die Partikeln abgeschieden werden (Grobgut) und der Gasphase nach der Blasenkammer, wo die nicht abgeschiedenen Partikeln verbleiben (Feingut).

Der Trenngrad $T(x_i)$ beschreibt dabei das Verhältnis des Grobgutanteils zum Aufgabegutanteil für die Partikelgröße x_i , wobei der Index i für die Einteilung einer Partikelgrößenverteilung in $i = 1, \dots, n$ Klassen steht.

$$T(x_i) = \frac{m_{\text{grob},i}}{m_{\text{aufg},i}} = \frac{c_{\text{grob},i}}{c_{\text{aufg},i}} \quad (2.60)$$

Hier dargestellt als ein Verhältnis der Massen m bzw. der Konzentrationen c . Aufgrund der Erhaltung der Gesamtmasse ($m_{\text{aufg}} = m_{\text{grob}} + m_{\text{fein}}$), bzw. Gesamtkonzentration ($c_{\text{aufg}} = c_{\text{grob}} + c_{\text{fein}}$) kann der Trenngrad auch durch den Anteil im Feingut und im Aufgabegut ausgedrückt werden [97].

$$T(x_i) = 1 - \frac{m_{\text{fein},i}}{m_{\text{aufg},i}} = 1 - \frac{c_{\text{fein},i}}{c_{\text{aufg},i}} \quad (2.61)$$

Trägt man die Trenngrade als Funktion der Partikelgröße auf, so erhält man die Trennkurve des Trennprozesses, hier der Blasenkammer.

Der Gesamtabscheidegrad E lässt sich aus der Trennkurve und der Dichteverteilung des Aufgabegutes $q_{\text{aufg}}(x)$ berechnen.

$$E = \int T(x) q_{\text{aufg}}(x) dx \quad (2.62)$$

Durch Filtration des gesamten Gasstroms vor der Blasenkammer kann die Masse des Ausgangsaerosols bestimmt werden und auf den Grobgutanteil in der Flüssigkeit bezogen werden. Der Gesamtabscheidegrad ergibt sich dann wie folgt:

$$E = \frac{m_{\text{grob}}}{m_{\text{aufg}}} \quad (2.63)$$

Der Gesamtabscheidegrad lässt sich aber auch anhand der Änderung der Partikelanzahl in den Blasen formulieren. Mit der Annahme, dass keine Zirkulation in der Blase stattfindet, ergibt sich aus Gleichung (2.51) der folgende Zusammenhang zwischen Gesamtabscheidegrad und Depositionskoeffizienten aufgrund thermischer Bewegung der Partikeln:

$$E = 1 - \frac{N(t)}{N_0} = 1 - e^{-\alpha_{\text{therm}} t} \quad (2.64)$$

Findet eine interne Zirkulationsbewegung in den Blasen statt, so lässt sich der Gesamtabscheidegrad mit dem Depositionsparameter nach FUCHS formu-

lieren. Bei Vernachlässigung der Trägheits- und Sedimentationsabscheidung für Nanopartikeln ergibt sich dann aus Gleichung (2.59):

$$E = 1 - \frac{N(t)}{N_0} = 1 - e^{-\alpha_D t}. \quad (2.65)$$

Die Herleitung von FUCHS für Gleichung (2.55), also die Abhängigkeit der Zirkulationsgeschwindigkeit von der Blasenauftiegschwindigkeit gilt in dieser Form nur für reines Wasser. Bei der Verwendung von Tensiden wird die interne Gasgeschwindigkeit am Äquator der Blasen herabgesetzt. Dieser reduzierten Geschwindigkeit am Äquator wird mit einem Faktor f_U ($0 \leq f_U \leq 1$) in folgender Weise Rechnung getragen [54]:

$$v_{\text{equ}} = \frac{3}{2} f_U v_{\text{Bl}}. \quad (2.66)$$

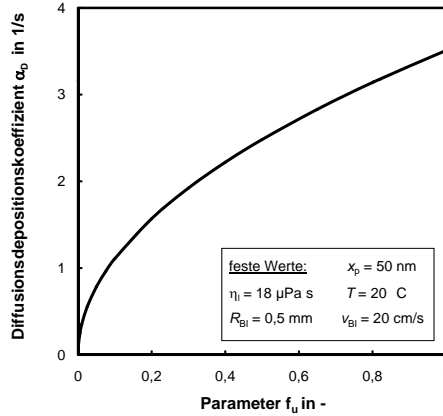


Abbildung 2.19: Depositionsparameter aufgrund von Diffusion in Abhängigkeit des Parameters f_U , der die Beeinträchtigung der internen Zirkulation angibt [54]

LAKER ET. AL. haben den Einfluss des Korrekturfaktors f_U auf den Diffusionsdepositionsparameter berechnet, wie in Abbildung 2.19 dargestellt. Für $f_U = 1$ ist die interne Zirkulation vollständig ausgeprägt. Die Reduktion der internen Zirkulation auf die Hälfte führt zu einer moderaten Abnahme des

Depositionsparameters. Erst bei deutlich starker Reduktion der Zirkulation, nimmt die Abscheiderate rasch ab.

Vergleicht man die Depositionsparameter durch Diffusion nach FUCHS α_D und den durch thermische Bewegung ohne Gaszirkulation in der Blase α_{therm} für $x_p = 50$ nm, $v_{BI} = 20$ cm/s und $R_{BI} = 0,5$ mm, so zeigt sich, dass die mittlere Geschwindigkeiten der Partikeln auf die Phasengrenzfläche ohne Konvektion in der Blase $\bar{v} = 2,4$ mm/s betragen muss, um den gleichen Wert für den Depositionsparameter zu erzielen wie mit interner Zirkulation.

2.6 Schaumbildung/-zerstörung

Die flüssige Phase in der Blasenkammer besteht aus demineralisiertem Wasser dem Tenside zugesetzt werden. Diese oberflächenaktiven Stoffe bedingen, dass bei einer Begasung der Lösung Schaum gebildet wird. Die Höhe der Schaumschicht hängt wiederum von der Schaumneigung der Tenside ab.

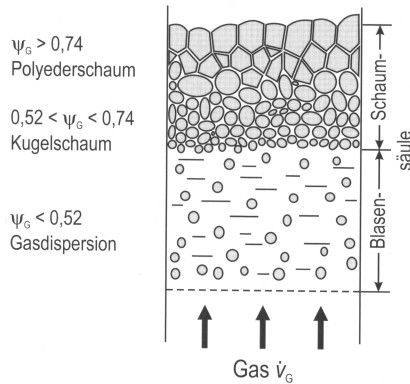


Abbildung 2.20: Schaumentstehung durch Begasung einer tensidhaltigen wässrigen Lösung; Charakterisierung anhand des Gasanteils in Blasensäule und Schaumsäule mit Kugel- und Polyederschaum [75]

In Abbildung 2.20 ist schematisch die Begasung einer Flüssigkeit dargestellt. Die aufsteigenden Blasen werden in der Flüssigphase von einer Adsorptionsschicht aus Tensidmolekülen umgeben. Beim Durchstoßen der Flüssigkeitsober-

fläche bildet sich eine zweite Adsorptionsschicht, wodurch stabile Schaumblasen entstehen, die eine Schaumschicht auf der Flüssigkeitsoberfläche bilden. Liegen einige Blasenschichten übereinander bewirkt die schwerkraftbedingte Drainage, dass der Flüssigkeitsgehalt in den Schaumlamellen zwischen den Blasen abnimmt und sich ein Polyederschaum bildet. Die Bereiche der Blasensäule und der Schaumsäule unterscheiden sich durch ihren Gasgehalt. In der Blasensäule liegt er unter 52 % und in der Schaumschicht wird zusätzlich die Phase des Kugelschaums (Gasgehalt: 52 % bis 74 %) und des Polyederschaums (Gasgehalt: > 74 %) differenziert. Der Übergang vom Kugelschaum zum Polyederschaum findet abhängig u.a. von der Begasungsrate der Flüssigkeit sowie vom verwendeten Tensid und dessen Vermögen Wasser in den Lamellen zu binden bei unterschiedlichen Höhen in der Schaumschicht statt.

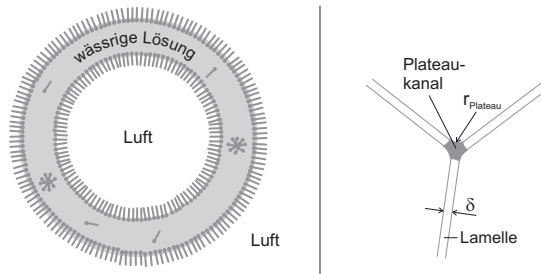


Abbildung 2.21: links: schematische Darstellung einer Blase im Kugelschaumbereich mit zwei Adsorptionsschichten; rechts: Darstellung eines Plateaukanals im Polyederschaumregime mit Radius r_{Plateau} und der Lamellendicke δ

Abbildung 2.21 zeigt links eine Schaumblase mit zwei Adsorptionsschichten, wie sie im Kugelschaumbereich vorliegen. Durch die Drainage werden die Lamellen dünner und es liegen weniger gekrümmte Flüssigkeitsschichten zwischen den Blasen vor. In Abbildung 2.21 rechts ist dies schematisch dargestellt. Die Dicke der Lamelle wird mit δ bezeichnet und beträgt typischerweise zwischen $4 \text{ nm} < \delta < 600 \text{ nm}$ [68]. Die einzelnen Lamellen treffen im Plateaukanal mit dem Radius r_{Plateau} aufeinander.

Die Elastizität der Lamellen wird durch die Tensidmoleküle beeinflusst, die entscheidend für die Schaumzerstörung ist. Die auf die Lamelle einwirkenden Kräfte resultieren aus der Grenzflächenspannung und einer Gravitationskraft, die aus den deutlich unterschiedlichen Dichten der beiden Phasen resultiert.

Des Weiteren kann die an die Wasserlamelle angrenzende Gasphase zu einer Austrocknung der Lamelle infolge von Diffusion führen. Bei Erreichen einer kritischen Lamellendicke reißt die Wasserlamelle.

AFETI [2] untersuchte das Platzen von einzeln aufsteigenden Blasen mit Durchmessern von 1 mm bis 6 mm in Salzwasser und beobachtete zwei Arten der Tropfenbildung: beim Reißen der Lamelle an der Oberseite der Blase entstehen Filmtropfen und beim Hochschnellen der Blasenunterseite Strahl-tropfen, s. Abbildung 2.22.

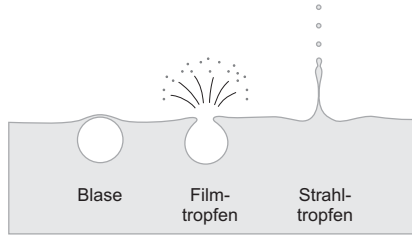


Abbildung 2.22: schematische Darstellung der Bildung von Film- und Strahl-tropfen beim Aufstieg einzelner Blasen in Salzwasser [2]

Für die Anzahl der gebildeten Filmtropfen N_{FTr} beim Platzen einer Blase gibt AFETI folgende Abhängigkeit vom Blasendurchmesser d_{Bl} an:

$$N_{\text{FTr}} = \frac{5}{3} d_{\text{Bl}}^{5/3}, \quad (2.67)$$

wobei der Blasendurchmesser in Millimetern einzusetzen ist und die Gültigkeit dieser Gleichung auf Filmtropfen mit Durchmessern von 800 nm bis 500 μm beschränkt ist. Für Blasen mit 2 mm bis 2,5 mm Durchmesser ist sie ebenfalls nicht gültig. Die hier entstehende Tropfenanzahl nimmt aus bislang nicht geklärten Gründen um ein Vielfaches zu. Es werden bis zu 100 Tropfen pro Blase mit Durchmessern von 50 nm bis 800 nm gebildet.

Die Anzahl der pro Blase gebildeten Strahl-tropfen hängt exponentiell vom Blasendurchmesser ab:

$$N_{\text{STr}} = 7,5 e^{-d_{\text{Bl}}/3} \quad (2.68)$$

mit der Angabe des Blasendurchmessers wiederum in Millimetern.

SPIEL [93] gibt an, dass Blasen mit Durchmessern $d_{B1} < 3$ mm nicht reißen, sondern dass sich ihre Oberfläche zusammenrollt. Nach seiner Vorstellung werden Filmtropfen erzeugt, wenn die Massenbewegung des Filmes auf die Filmecken treffen. Die Filmgeschwindigkeit erreicht zum Beispiel bei einer Blase mit $d_{B1} = 1,8$ mm Werte von $v_{\text{Film}} = 19$ m/s.

Befinden sich zudem Partikeln mit relativ großen Benetzungswinkeln in den Schaumlamellen, verändert sich der Prozess des Platzens im Schaum [22, 42, 50, 74, 77]. Bei einer signifikanten Drainage der Flüssigkeit aus den Lamellen folgen die Partikeln zuerst dem Flüssigkeitsstrom. Eine ausreichend hohe Tensidkonzentration lässt die Partikeln jedoch wieder in die Blasenlamellen zurückwandern, wo sie eine Brücke zwischen den angrenzenden Gasphase (Blasen) bilden. Eine weitere Filmausdünnung um die Partikeln führt dann zur Blasenkoaleszenz.

Bei den hier durchgeführten Versuchen ist die Verweilzeit der Blasen mit den darin enthaltenen Partikeln in der Schaumschicht erheblich länger als in der Blasensäule. Somit ist eine Beeinflussung der Partikelgröße und -konzentration in der Suspension durch die Schaumschicht nicht auszuschließen. Aus diesem Grund wurden Untersuchungen zur Verhinderung des Schaums bzw. Verminderung der Schaumhöhe durchgeführt. Neben thermischen Methoden eignen sich besonders mechanische Verfahren zur Schaumzerstörung. Die Grundprinzipien sind dabei die Beschleunigung der Drainage der Schaumschicht und die lokale Minimierung der Lamellendicke oder der Grenzflächenbelegung der Tenside in der Lamelle infolge mechanischer Dehnung [75].

Bei der thermischen Schaumzerstörung bewirkt die Erwärmung der oberen Schaumschichten das Verdampfen von Lamellenflüssigkeit, eine beschleunigte Drainage durch Viskositätserniedrigung oder den direkten Bruch von Schaumlamellen. Voraussetzung ist jedoch, dass die beteiligten Materialien (z. B. Wirkstoffpartikeln) thermisch stabil sind. Zudem kann es zu einer Verunreinigung der Suspension durch Zersetzungsprodukte kommen.

Mechanische Verfahren der Schaumzerstörung vermeiden die Kontamination und die Produkterwärmung. Bei den durchgeführten Versuchen sind insbesondere die Anwendung von rotierenden Einbauten oder von Schallwellen einsetzbar. Rotierende Einbauten erwirken sowohl Scherkräfte als auch Beschleunigungskräfte, Zentrifugalkräfte und Corioliskräfte auf die Lamellen, wobei Letztere vernachlässigbar gegenüber den anderen sind. Dabei ist jedoch die Entstehung von Sekundärschäumen zu berücksichtigen, wodurch der Schaum stabilisiert werden kann. Durch den erhöhten Flüssigkeitsgehalt kann der Schaum allerdings auch fließfähiger werden [61, 75].

Bei der Untersuchung der mechanischen Schaumzerstörung wurden verschiedene Rührerarten und -geometrien eingesetzt und lediglich die stark schäumenden Tenside SDS und Tween[®] 80 verwendet. Als effektivster Rührer erwies sich bei beiden Tensiden ein rahmenloses Gitter mit einer Maschenweite von 2 mm. Die optimale Drehzahl differierte und betrug für SDS 100/min bzw. bei Tween[®] 80 200/min.

Eine mögliche Erklärung für die unterschiedlichen Drehzahlen wird in den unterschiedlichen Verhältnissen von Blasengröße zu Maschenweite des Rührers sowie den verschiedenen Oberflächenspannungen und Molekülstrukturen der Tenside zu finden sein. Der geeignetste Mechanismus zur Zerstörung des Schaums in Abhängigkeit des Schaum erzeugenden Tensids sowie dessen Wirkungsweise im Detail sind in zukünftigen Untersuchungen zu klären.

3 Material und Methoden

3.1 Versuchsaufbau

3.1.1 Modellsystem

Das verwendete Modellsystem mit der eingesetzten Messtechnik für die mechanistischen Untersuchungen zu den Partikeltransportprozessen ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Die Blasenkammer ist modular aufgebaut und besteht aus einer Bodenplatte, einem rechteckigen Plexiglasprofil und einer Deckelplatte, s. Abbildung 3.2. In die Bodenplatte aus Plexiglas wird die Düse eingeschraubt. Das rechteckige Zwischenprofil mit einer Grundfläche von $1,2\text{ cm} \times 6,2\text{ cm}$ kann in den Längen 3, 15, 30, 50, 100 oder 300 cm eingesetzt werden. Auf der oberen Platte ist ein zylindrischer Ansatz mit einer Höhe von 10 cm und einem Durchmesser von 9 cm angebracht. Dieser dient zum Auffangen und eventuell zum Vermindern des bei den Tensidlösungen entstehenden Schaums. Bei einigen Versuchen wurde eine Deckelplatte ohne zylindrischen Auffangbehälter verwendet, wodurch der Schaum vollständig entfernt werden konnte. Dadurch konnte der Einfluss der Schaumschicht auf die Partikelgrößenverteilung und -konzentration in der Suspension untersucht werden. Die Verwendung von Plexiglas bietet eine gute optische Zugänglichkeit der Blasen zur Bestimmung der Blasengrößen und -aufstiegszeiten.

Als Partikelquellen wurden ein klassischer [88] und ein modifizierter Funken-generator sowie ein dielektrischer Barriere Entladungsgenerator [16] eingesetzt, wodurch eine große Bandbreite an Partikelgrößen und -konzentrationen abgedeckt werden konnte. Die Partikeln wurden beim Modellsystem, abweichend zum RESSAS-Verfahren, in der Gasphase vor der Blasenkammer hergestellt und mit dem Gasstrom durch die Düse in die Flüssigkeit eingeleitet. Bei den Versuchen an der Modellblasenkammer wurden als Düsen Platin/Iridium-Blenden des Herstellers Frey-Blenden (Bezugsquelle: plano GmbH) eingesetzt und die Düsendurchmesser zwischen $30\text{ }\mu\text{m}$ und $150\text{ }\mu\text{m}$ variiert.

Zur Untersuchung der Aerosolphase vor und nach der Blasenkammer hinsichtlich der Partikelkonzentration und -größenverteilung wurde ein Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)-System der Firma Grimm Aerosol GmbH

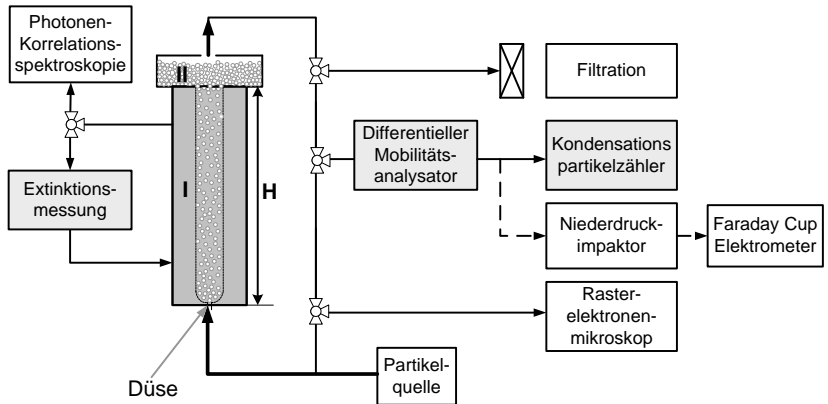


Abbildung 3.1: Aufbau des Modellsystems mit eingesetzter Messtechnik; grau hinterlegt: online Messtechnik; weiß: offline Messtechnik; I: Flüssigkeitssäule mit der Höhe H ; II: Schaumschicht



Abbildung 3.2: Foto der Blasenkammer

(Model: Series 5.400) verwendet. Dieses besteht aus einem Differentiellen Mobilitätsanalysator (DMA) und einem Kondensationspartikelzähler (CPC). Weiterhin wurde die Massenkonzentration in der Gasphase durch vollständige Filtration des Gaststroms (track etched Polycarbonat-Membrane; Sartorius-Filter; Porengröße 0,4 μm) bestimmt und auf gleiche Weise Proben für die elektronenmikroskopische Untersuchung (Rasterelektronenmikroskop (REM): ZEISS, DSM 982 Gemini) genommen. Zur weiteren Strukturanalyse wurde neben dem REM ebenfalls ein Transmissionselektronenmikroskop (TEM: Modell: JEM-2100, Jeol GmbH) verwendet und die Zusammensetzung der Partikeln mittels Energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX: Thermo Fischer Scientific, NORAN System 7) bestimmt. Die fraktale Dimension der gasgetragenen Partikeln wurde aus den REM-Aufnahmen, wie auch durch eine Kombination von Niederdruckimpaktor (Eigenbau) und Faraday-Cup-Elektrometer (Eigenbau) bestimmt.

Die Zunahme der Partikelkonzentration in der Suspension wurde online mit einem sehr empfindlichen Extinktionsmessgerät (Eigenbau) gemessen. Die Partikelgrößenverteilung in der Suspension wurde mit einem Photonen-Kreuz-Korrelations-Spektrometer (PCCS: NANOPHOX, Sympatec GmbH) bestimmt.

Zur Bestimmung der Blasengrößen wurden Gegenlichtfotografien mit dem Bildverarbeitungsprogramm IMAGE J ausgewertet und mittels Hochgeschwindigkeitsaufnahmen, die im bekannten Abstand zu einander aufgenommen wurden, die Blasenaufstiegsgeschwindigkeit ermittelt.

In Abbildung 3.1 sind in der begasten Blaskammer die Bereiche der Blaskensäule (I) und der Schaumssäule (II), auf die im vorangegangenen Abschnitt 2.6 eingegangen wurde, und die Höhe der Blaskensäule mit H gekennzeichnet.

Abbildung 3.2 zeigt die in der Blaskensäule aufsteigenden Blasen. Am Boden der Blaskensäule ist die eingeschraubte Düse zu erkennen.

3.1.2 RESSAS-Anlage

Die Untersuchungen zum RESSAS-Prozess wurden an der RESSAS-Anlage des Projektpartners am Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik der Universität Karlsruhe (TH) durchgeführt. Abbildung 3.3 zeigt schematisch den Aufbau der Anlage mit der an der Blaskammer erprobten Messtechnik für die Aerosolphase. Aus einem Vorratsbehälter wird das CO_2 entnommen und mit einem Molekularsieb gereinigt, bevor es verdichtet ($p = 200 \text{ bar}$) und im Thermostaten auf die gewünschte Temperatur ($T = 70^\circ\text{C}$) gebracht wird. Im Thermostaten durchströmt das dann überkritische CO_2 den Vorlagebehälter der zu mikronisierenden Substanz, die sich im CO_2 löst. Durch das

Entspannen des überkritischen CO_2 -Wirkstoff-Gemisches durch die Düse (i.d.R. $d_{\text{Dü}} = 50\mu\text{m}$) in die Expansionskammer, in der sich eine Tensidlösung befindet, entstehen CO_2 -Gasblasen in denen sich Partikeln bilden. Zur Reduzierung der entstehenden Schaumschicht kann die Expansionskammer unter bis zu 10 bar Überdruck gesetzt werden. Dazu wird Stickstoff am Kopf der Expansionskammer zugegeben und der Luftauslass über ein Ventil reguliert. Zur Untersuchung des RESSAS-Prozesses wurde die an der Modellblasenkammer erprobte Messtechnik adaptiert. Hierfür wurde der Abgasstrom aus der Expansionskammer über das Ventil des Luftauslasses in einen Behälter zur Strömungsberuhigung geleitet. Über einen Verteiler wurde der Gasvolumenstrom in Teilströme für das SMPS, eine Totalfiltration und eine Berner Impaktor aufgeteilt. Des Weiteren wurden auch Untersuchungen mit einem Kaskadenimpaktor (Typ Berner, Firma HAUKE GmbH) durchgeführt.

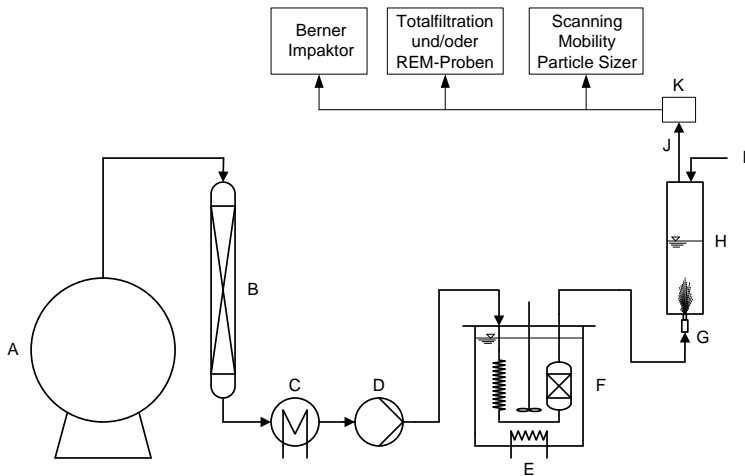


Abbildung 3.3: schematische Darstellung der RESSAS-Anlage; A: Vorlagebehälter des CO_2 , B: Molekularsieb, C: Kältemaschine, D: Pumpe, E: Thermostat mit Vorlagebehälter F, G: Vorheizung der Düse, H: Expansionskammer mit Tensidlösung, I: Druckluftzuführung; J: Abgasstrom; K: Behälter zur Strömungsberuhigung und Verteiler der Aerosolmesstechnik [13]

3.2 Tenside

Zur Herstellung der wässrigen Phase und auch in den Messgeräten wurde stets demineralisiertes Wasser aus einer Sartorius Filteranlage verwendet. Die Leitfähigkeit dieses Wassers betrug $0,05 \mu\text{S}/\text{cm}$. Bei der Herstellung der Tensidlösungen kamen verschiedene oberflächenaktive Substanzen zur Verwendung. Generell lässt sich die Stoffgruppe der Tenside in die Untergruppen der anionischen, der kationischen, der zwitterionischen und der nicht-ionischen Tenside einteilen. Die anionischen Tenside spalten ein Kation ab, wodurch ein positiv geladenes Tensidmolekül zurückbleibt. Meist bestehen sie aus Salzen. Bei den kationischen Tensiden spaltet sich ein Anion ab, so dass ein kationisches Tensidmolekül zurückbleibt. Im Gegensatz dazu dissoziieren die zwitterionischen Tenside nicht in Wasser, sondern der anionische und kationische Teil bleiben durch kovalente Bindungen miteinander verbunden. Nach außen sind sie ebenso wie die nicht-ionischen Tenside neutral. Die nicht-ionischen Tensidmoleküle bestehen aus verschiedenen Bausteingruppen, von denen einige hydrophilen und andere hydrophoben Charakter besitzen. Je mehr der hydrophile Anteil überwiegt, je löslicher ist das Tensid.

Allen Tensiden gemein ist ihr amphiphiler Charakter. Sie besitzen sowohl hydrophile (polare) als auch hydrophobe (unpolare) Bausteine [50]. Dadurch reichern sie sich bevorzugt in den Grenzflächen einer wässrigen Phase an. Dies führt zur Reduktion der Oberflächenspannung der wässrigen Phase, einer Veränderung der Benetzungseigenschaften zwischen wässriger Phase und Feststoffen sowie der eventuellen Ausbildung von elektrischen Doppelschichten an der Grenzfläche. Die Beeinflussung dieser Eigenschaften ist jedoch konzentrationsabhängig. In Abbildung 3.4 ist exemplarisch die Entwicklung der Oberflächenspannung über der Konzentration der Tensidlösung gezeigt.

Bei geringen Konzentrationen an Tensidmolekülen reichern sich diese bevorzugt an der Grenzfläche zur Gasphase an, wobei die Moleküle durch das hohe Platzangebot auf der Grenzfläche liegen. Die Oberflächenspannung der wässrigen Lösung ist nur geringfügig herabgesetzt. Bei steigender Tensidkonzentration richten sich die hydrophoben Anteile der Tensidmoleküle auf, so dass eine dichte Packung an Tensidmolekülen in der Grenzfläche vorliegt. Gleichzeitig befinden sich einige wenige Tensidmoleküle im Inneren der wässrigen Phase. Die Oberflächenspannung nimmt mit der Tensidkonzentration ab. Nach Erreichen der maximalen Grenzflächenbelegungsdichte bilden die Tenside bei weiterer Erhöhung der Konzentration in der wässrigen Phase Mizellen. Diese Zusammenlagerung der Tensidmoleküle ermöglicht, dass die hydrophoben Bausteine der Tensidmoleküle idealerweise nicht mit den Wassermolekülen in Berüh-

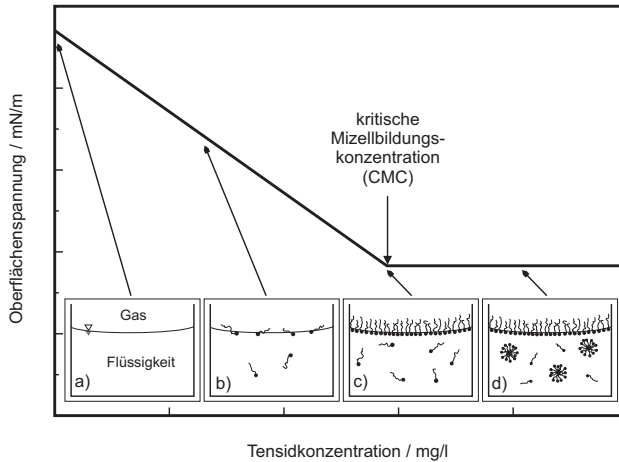


Abbildung 3.4: Verlauf der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Tensidkonzentration

rung kommen. Die Oberflächenspannung wird nach Erreichen der maximalen Grenzflächenbelegungsichte nicht weiter herabgesetzt. Die Konzentration bei der dieses Verhalten einsetzt wird kritische Mizellbildungskonzentration c_{CMC} genannt und ist gültig für Systeme die dem Messsystem zur Bestimmung der Oberflächenspannung ähnlich sind (Verhältnis von Flüssigkeitsvolumen zu Oberflächen). Vergrößert sich jedoch die Oberfläche, z. B. durch Begasen der Flüssigkeit oder durch Zugabe von Feststoffpartikeln in die Flüssigkeit lösen sich bei Konzentrationen oberhalb der c_{CMC} so viele Mizellen auf bis alle zu benetzenden Oberflächen belegt sind. Die tatsächlich notwendige Konzentration zur Belegung aller Oberflächen entspricht dann nicht mehr der kritischen Mizellbildungskonzentration, sondern liegt bei höheren Werten.

Bei den Untersuchungen dieser Arbeit wurden verschiedene Tenside eingesetzt, die nachfolgend näher beschrieben werden.

SDS (Sodiumdodecylsulfat) (Carl Roth GmbH, Karlsruhe, Deutschland) ist ein anionisches Tensid. Das Kation Na^+ dissoziiert in Wasser, so dass ein anionisches Resttensidmolekül verbleibt. Die Strukturformel ist in der Abbildung 3.5 gezeigt.

SDS entsteht durch die Veresterung von Schwefelsäure mit Dodeconal, wodurch ein hydrophober Schwanz (Kohlenstoffkette) mit einer hydrophilen

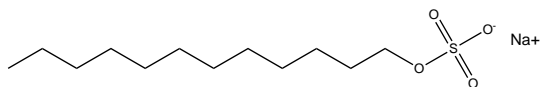


Abbildung 3.5: chemische Strukturformel des anionischen Tensids
Sodiumdodecylsulfat SDS

Kopfgruppe gebildet wird. Es ist ein sehr niedermolekulares Tensid (Molmasse $M = 288 \text{ g/mol}$), das eine niedrige Gleichgewichtsgrenzflächenspannung besitzt und sehr schnell an neu gebildeten Phasengrenzflächen adsorbiert. SDS wird in der pharmazeutischen Industrie in Schmerz- und Fiebermitteln wie Aspirin verwendet. Das Hauptanwendungsgebiet ist jedoch die äußerliche Verwendung in Shampoos und Duschgelen [50]. Vorteilhaft ist, dass SDS eine antibakterielle und antivirale Wirkung aufweist, jedoch bleibt die Verwendung in Hygieneartikeln aufgrund seines eventuellen Allergiepoteziels umstritten.

Tween® 80 (Fluka Chemie GmbH, Taufkirchen Deutschland) ist ein Vertreter der nicht-ionischen Tenside und ein Polyethylen-(20)-Sorbitanfettsäureester. An dem inneren Fünfring, in dem ein Kohlenstoffatom durch ein Sauerstoffatom ersetzt ist, hängen drei Kohlenstoffketten mit unterschiedlichen Kettenlängen. An einer Kette befindet sich der Fettsäurerest in Form eines Monoesters, s. Abbildung 3.6.

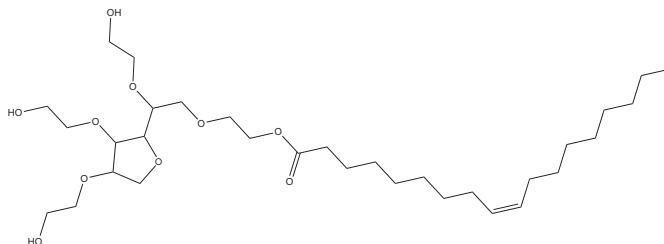


Abbildung 3.6: chemische Strukturformel des nicht-ionischen Tensids Tween[®] 80

Die hydrophilen Gruppen des Tensids sind Polyoxethylengruppen, die aus 20 Ethylenoxiden bestehen. Die Molekularmasse beträgt $M = 1310 \text{ g/mol}$. Tween[®] 80 ist sowohl in der Kosmetik- und Arzneimittellndustrie als auch in der Lebensmittel- und Futtermittelindustrie zugelassen, wo es insbesondere als

Emulgator eingesetzt wird. In Eiscreme wird das Tensid mit bis zu 0,5 % (v/v) verwendet [33, 50].

Lutrol[®] F68 (BASF AG, Ludwigshafen, Deutschland) ist ebenfalls ein nicht-ionisches Tensid, das zur Gruppe der Copolymere gehört. Copolymere sind aus verschiedenen Monomeren zusammengesetzte Tenside. Bei Lutrol[®] F68 im Speziellen handelt es sich um ein Tri-Block-Copolymer des Typs ABA, d. h. es besteht aus einem zentralen hydrophoben Polyoxypropylenblock (B = POP) an dessen beiden Enden hydrophile Polyoxyethylenblöcke (A = POE) gebunden sind. Die Kettenlängen der Blöcke betragen $x \approx 79$ für die hydrophilen POE-Gruppen und $y \approx 28$ für die hydrophobe POP-Gruppe, s. auch Abbildung 3.7. Das durchschnittliche Molekulargewicht von Lutrol[®] F68 beträgt $M = 8600 \text{ g/mol}$, laut Herstellerangaben [28]. Dabei entfallen 81 % des Molekulargewichts auf die hydrophilen Gruppen und 19 % auf die hydrophobe Gruppe, dementsprechend ist das Tensid sehr gut in Wasser löslich.

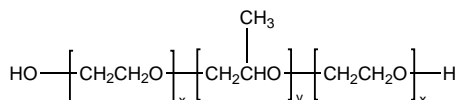


Abbildung 3.7: chemische Strukturformel des Triblock-Copolymers Lutrol[®] F68

Eine Veränderung der Kettenlängen bewirkt eine Änderung des hydrophilen Charakters des Tensids. Lutrol[®] F68 wird überwiegend in der pharmazeutischen Industrie eingesetzt, es findet aber auch in der Lebensmittel- und Reinigungsmittelindustrie Verwendung [84].

Polyvinylpyrrolidon ist ein Polymer, das aus dem Grundbaustein Vinylpyrrolidon (s. Abbildung 3.8) besteht und in unterschiedlichen Polymerisationsgraden erhältlich ist. Das weiße, hygroskopische Pulver besitzt aufgrund seiner amorphen Struktur keine Schmelztemperatur, sondern nur eine Glasübergangstemperatur, bei der das spröde Verhalten des Stoffes in den gummielastische Bereich übergeht, die je nach Polymerisationsgrad differiert. In dieser Arbeit wurden die Polymere PVP K25 und PVP K90 verwendet. Die Angabe eines K-Wertes ist in der Kunststoffindustrie eine übliche Art der Klassifikation und gibt Auskunft über die mittlere Molmasse des Polymers.

Das vor einiger Zeit bereits als Blutplasmaersatz eingesetzte Polymer findet heute in der pharmazeutischen und Kosmetikindustrie sowie der Medizin breite

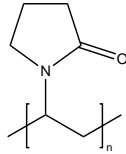


Abbildung 3.8: chemische Grundstruktur des Polymers Polyvinylpyrrolidon

Anwendung. In der Lebensmittelchemie wird es in der EU ohne Höchstmen-
genbeschränkung als Stabilisator und Überzugsmittel eingesetzt.

3.3 Charakterisierung der Tensidlösung

Die Zugabe der Tensiden zur wässrigen Phase führt zu einer Veränderung der Eigenschaften der Lösung. Durch die Adsorption der Tensidmoleküle an den Phasengrenzflächen der Lösung wird z. B. deren Oberflächenspannung beeinflusst. Mit den Phasengrenzflächen sind dabei neben der Oberfläche der Flüssigkeit zur Gasphase auch die Grenzflächen der Flüssigkeit zu einer festen Phase (Gefäßwände oder Partikeln) gemeint. Weiterhin verändern sich die Brechungsindizes der Tensidlösungen in Abhängigkeit der Tensidkonzentration und auch der pH-Wert der Lösungen ist konzentrationsabhängig. Für die verwendeten Tenside lag dieser zwischen $\text{pH} = 4,0$ bis $4,8$, wie eigene Messungen und Messungen des Projektpartners zeigen [13].

3.3.1 Oberflächenspannung und Kontaktwinkel

Durch die Adsorption der Tensidmoleküle an den Phasengrenzflächen wird die Oberflächenspannung der Lösung gegenüber der reinen Wassers herabgesetzt. Dadurch wird der Durchmesser der gebildeten Blasen aufgrund frühzeitiger Ablösung der Blasen von den gaseinleitenden Bauteilen kleiner [57]. Weiterhin bewirkt die Anwesenheit der Tensidmoleküle eine Immobilisierung der Phasengrenzfläche der Blasen, d. h. die Beweglichkeit der Blasenoberfläche wird durch die an der Phasengrenzfläche vorhandenen Tensidmoleküle behindert. Zusätzlich verändern die Tensidmoleküle die Benetzbarkeit der Partikeln, so dass sich verschiedene Kontaktwinkel zwischen dem Feststoff und den Versuchsfüssigkeiten ausbilden. Aus diesen Gründen wurden die Oberflächenspannung

der Tenside und die Benetzungswinkel zwischen den Lösungen und dem eingesetzten Modellstoff Kohlenstoff ermittelt.

Da sich die Oberflächenspannung der Lösungen mit der Tensidkonzentration bis zur Gleichgewichtsgrenzflächenspannung verändert, s. Abbildung 3.4, wurden Lösungen mit Konzentrationen oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration für die Untersuchungen verwendet. Besteht ein stationäres Gleichgewicht zwischen den Tensidmolekülen im Kern der Flüssigkeit und denen an der Phasengrenzfläche, stellt sich die Gleichgewichtsgrenzflächenspannung ein, die in dieser Arbeit mit einem Tensiometer der Firma Dataphysics Instruments GmbH (Modell DCAT 11) des Instituts für Polymerwerkstoffe und Kunststofftechnik der Technischen Universität Clausthal gemessen wurde. Die Bestimmung der Oberflächenspannung erfolgte mit der Universalmethode nach WILHELMY. Die eingesetzte Platte bestand aus Platin/Iridium mit den Abmessungen nach DIN 53914 Standard (Breite: 19,9 mm, Höhe: 10 mm, Dicke: 0,2 mm). Zur Messung der Oberflächenspannung der Flüssigkeit wird die Platte in Kontakt mit dieser gebracht. Die daraus auf die Platte resultierende Kraft F ist nach WU [109] gegeben durch:

$$F = U_{\text{Platte}} \sigma_{\text{gl}} \cos \theta - \rho_l g V_{\text{Pl,ein}} \quad (3.1)$$

mit U_{Platte} dem Umfang der Platte an der Kontaktfläche zur Flüssigkeit, σ_{gl} der Oberflächenspannung, θ dem Kontaktwinkel, ρ_l der Dichte der Flüssigkeit, g der Erdanziehung und $V_{\text{Pl,ein}}$ dem in die Flüssigkeit eingetauchten Volumen der Platte.

Der erste Term der rechten Seite von Gleichung (3.1) gibt den Einfluss des Kontaktwinkels an und der zweite Term die Auftriebskraft der eingetauchten Platte. Bei den Messungen wurde für Wasser und die verwendeten Tensidlösungen davon ausgegangen, dass der Kontaktwinkel θ zwischen der Platin/Iridium-Platte und der Flüssigkeit sehr klein und damit vernachlässigbar ist [109], so dass bei bekannter Eintauchtiefe der Platte die Oberflächenspannung der Flüssigkeit nach Gleichung (3.1) bestimmt werden kann.

Für die Benetzungswinkelmessungen zwischen den Tensidlösungen und den Kohlenstoff-Partikeln wurden Glaskapillaren mit einem Glasfrittenboden (Porosität 2) verwendet, welcher von den Flüssigkeiten durchströmt werden kann. Der Benetzungswinkel eines Pulvers berechnet sich nach der WASHBURN-Gleichung aus der Gewichtszunahme m über der Zeit t wie folgt [30]:

$$\frac{m^2}{t} = C_{\text{Kapillare}} \frac{\rho_l^2 \sigma_{\text{gl}}}{\eta_l} \cos \theta_{\text{lf}} \quad (3.2)$$

mit den Eigenschaften der Flüssigkeit: Dichte ρ_l , Oberflächenspannung σ_{gl} und Viskosität η_l sowie dem Benetzungswinkel θ_{lf} . Die Konstante $C_{Kapillare}$ hängt für eine das Versuchsmaterial vollständig benetzende Flüssigkeit ($\theta_{lf} = 0$, also $\cos \theta_{lf} = 1$) nur von den geometrischen Eigenschaften der Pulverschüttung ab. Nach Gleichung (3.2) kann mit der Konstanten $C_{Kapillare}$ der Benetzungswinkel der verwendeten Tensidlösungen und des Modellfeststoffs ermittelt werden.

Tabelle 3.1 enthält nun diese gemessenen Daten der Oberflächenspannung σ_{gl} oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration und die Benetzungswinkel θ_{lf} der Lösungen zum Modellfeststoff Kohlenstoff. Weiterhin sind die Viskositäten angegeben, die zur Bestimmung der Benetzungswinkel verwendet wurden.

Tabelle 3.1: Oberflächenspannung σ_{gl} und Benetzungswinkel θ der Tenside und Wasser sowie die verwendeten Viskositäten η_l ; ^a[59]; ^b[13]

Fluid	c/wt%	σ_{gl} /mN/m	θ /°	η_l /Pas
SDS	3	$26,1 \pm 0,01$	$60,1 \pm 1,7$	$8,95 \cdot 10^{-4}{}^a$
Tween [®] 80	3	$37,1 \pm 0,03$	$75,0 \pm 1,4$	$1,00 \cdot 10^{-3}$
Lutrol [®] F68	3	$39,4 \pm 0,03$	$88,3 \pm 0,1$	$1,00 \cdot 10^{-3}$
PVP K25	2,5	$59,4 \pm 0,02$	$87,8 \pm 0,5$	$1,52 \cdot 10^{-3}{}^b$
PVP K90	2,5	$65,9 \pm 0,03$	$71,6 \pm 2,1$	$9,66 \cdot 10^{-3}{}^b$
Wasser	-	$71,4 \pm 0,03$	$89,2 \pm 0,5$	$1,00 \cdot 10^{-3}$

Es zeigt sich, dass die Polymere PVP K25 und K90 im Gegensatz zu den Tensiden SDS, Tween[®] 80 und Lutrol[®] F68 die Oberflächenspannung des Wassers nur geringfügig herabsetzen. Dass heißt, sie besitzen eine größere Wechselwirkung mit den Wassermolekülen als die anderen Tenside [1]. Der Benetzungswinkel der PVP K90-Lösung zum Kohlenstoff ist im Vergleich mit der PVP K25-Lösung jedoch deutlich herabgesetzt, obwohl die Oberflächenspannung näher an dem Wert von Wasser liegt.

Mit Hilfe der Gleichgewichtsgrenzflächenspannung σ_{gl} kann die Grenzflächenbelegungsdichte Γ , welche die pro Grenzfläche adsorbierte Tensidmenge angibt, bestimmt werden. Der Zusammenhang zwischen den beiden Größen wird durch die GIBBSsche Adsorptionsisotherme beschrieben. Dieser liegen die Annahmen zugrunde, dass das Tensid nur in einer der beteiligten Phasen löslich

ist (hier der wässrigen) und einen monomolekularen Film in der Grenzfläche bildet.

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \sigma_{\text{gl}}}{\partial \ln c_{\text{T}}} \right) \quad (3.3)$$

mit R der universellen Gaskonstanten, T der absoluten Temperatur und c_{T} der Tensidkonzentration im Gleichgewicht. Für die Gruppe der ionischen Tenside muss diese Gleichung um einen Korrekturfaktor für die Dissoziation des Ions in der Lösung erweitert werden, da sich die elektrostatische Abstoßung zwischen den Tensidionen verändert [87].

Die maximale Grenzflächenbelegungsdichte Γ_{max} ergibt sich, wenn in Gleichung (3.3) die kritische Mizellbildungskonzentration c_{CMC} eingesetzt wird. Sie ist für das System, in dem sie bestimmt wurde gültig (in der Regel eine ruhende Flüssigkeit in einem Behälter). Nimmt die Grenzfläche in einem System zu, so ist die kritische Mizellbildungskonzentration nicht mehr zutreffend. Aus der maximalen Grenzflächenbelegungsdichte kann bei bekannter Größe der Grenzfläche die minimale Konzentration berechnet werden, die notwendig ist, um alle Grenzflächen mit Tensidmolekülen zu bedecken.

Zur Bestimmung der gesamten zu benetzenden Grenzfläche wurde eine Unterteilung in die Grenzflächen der Blaskammer, der Oberfläche der Flüssigkeit zur Gasphase, den Blasen und den in der Suspension stabilisierten Partikeln vorgenommen. Der Anteil der Blaskammerwände und der Flüssigkeitsoberfläche ist dabei im Verhältnis zu den Oberflächen der Blasen und der Partikeln vernachlässigbar. Die minimale Konzentration, bei der alle Oberflächen von Tensidmolekülen bedeckt sind, wurde mit den verwendeten Konzentrationen von $\geq 0,4 \text{ wt\%}$ um ein Vielfaches überschritten.

In Tabelle 3.2 sind einige charakteristische Daten der Tenside angegeben. Die vom Projektpartner (s. [13, 56]) gemessenen kritischen Mizellbildungskonzentrationen der Tenside sind Literaturdaten gegenübergestellt und die nach Gleichung (3.3) berechneten Grenzflächenbelegungsdichten aufgeführt.

Bei den Polymeren PVP K25 und K90 ist im Gegensatz zu den Tensiden SDS, Tween® 80 und Lutrol® F68 eine kritische Mizellbildungskonzentration bis 10 wt% nicht zu beobachten [29, 38]. Dementsprechend ist die Bestimmung der minimalen Konzentration, um alle vorhandenen Oberflächen zu bedecken, nicht möglich und es wurden die gleichen Konzentrationen wie bei den Tensiden SDS, Tween® 80 und Lutrol® F68 verwendet.

Tabelle 3.2: Charakteristische Daten der Tenside (Molmasse M , kritische Mizellbildungskonzentration c_{CMC} , Maximale Belegungsdichte Γ_{max}) ; ^a [13]; ^b [56]; ^c [64, 69]; ^d [6, 69, 94, 106]; ^e [34, 35, 104]

Tensid	M /g/mol	c_{CMC}^a /wt%	$c_{CMC,Lit}$ /wt%	Γ_{max} /mol/m ²
SDS	288,4	0,28 ^a	0,14-0,24 ^e	$3,8 \cdot 10^{-6}$
Tween [®] 80	1310	0,0035 ^a	0,0013-0,0058 ^d	$3,1 \cdot 10^{-6}$
Lutrol [®] F68	7680-9510	0,023 ^b	0,1-15 ^c	$2,8 \cdot 10^{-6}$
PVP K25	7641	-	-	-
PVP K90	216110	-	-	-

3.3.2 Brechungsindex der Lösungen

Die Brechungsindizes der Tensidlösungen sind Eingangsgrößen für die optisch arbeitenden Messgeräte (wie dem Photonen-Kreuz-Korrelations-Spektroskop), die zur Charakterisierung der Flüssigphase eingesetzt wurden. Auch sind sie für die Untersuchung der Benetzungskinetik der Partikeln durch die Tensidlösungen von Interesse.

Die Bestimmung der Brechungsindizes des Wassers und der Tensidlösungen von SDS, Tween[®] 80, Lutrol[®] F68, PVP K25 und PVP K90 erfolgte mit dem Refraktometer Atago 3T der Firma Atago des Instituts für chemische Verfahrenstechnik der Technischen Universität Clausthal, das nach dem Prinzip der Totalreflexion arbeitet. Zur Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit des Brechungsindex wurden 5 Konzentrationen in 1 wt%-Abständen analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.3 gezeigt. Sie differieren im Konzentrationsbereich $c = 1$ wt% bis 5 wt% nur geringfügig ($n = 1,3338$ bis $1,3420$) von denen reinen Wassers ($n = 1,3329$), s. Tabelle 3.3 auf der nächsten Seite.

3.3.3 Schaumverhalten

Zur weiteren Charakterisierung der Tensidlösungen wurden die Lösungen begast und je ein Liter des Schaums abgemessen. Nach dem vollständigem Zerfall des Schaums wurde die zurückbleibende Flüssigkeitsmenge ermittelt. Die Polymere PVP K25 und K90 konnten jedoch nicht untersucht werden, da die beiden Tenside nur geringfügig schäumen und der Schaum sehr schnell zerfällt. Die Zerfallszeiten der Schäume von SDS, Tween[®] 80 und Lutrol[®] F68 waren

Tabelle 3.3: Experimentell bestimmte Brechungsindizes von demineralisiertem Wasser und den Tensidlösungen in Abhängigkeit der Konzentration (Messgerät Atago 3T, Baujahr 1990)

Stoff	Konzentration wt%	Brechungsindex
Wasser		1,3329
SDS	1	1,3344
	2	1,3351
	3	1,3362
	4	1,3372
	5	1,3388
Tween [®] 80	1	1,3338
	2	1,3357
	3	1,3374
	4	1,3383
	5	1,3378
Lutrol [®] F68	1	1,3341
	2	1,3355
	3	1,3364
	4	1,3375
	5	1,3388
PVP K25	1	1,3350
	2	1,3366
	3	1,3376
	4	1,3395
	5	1,3420
PVP K90	1	1,3346
	2	1,3365
	3	1,3374
	4	1,3404
	5	1,3411

unterschiedlich lang. Insbesondere bei Lutrol[®] F68 zeigte sich ein instabiles Verhalten des Schaums – er zerfiel am schnellsten. Der Schaum der SDS-Lösung war am stabilsten und langlebigsten. Bei dem langsamen Zerfall konnte der Übergang vom Kugelschaum zum Polyederschaum sehr gut beobachtet werden. Abbildung 3.9 zeigt, dass Lutrol[®] F68 der flüssigkeitsreichste Schaum ist (43 ml_l / l_{Schaum}). SDS hat mit 21,5 ml_l / l_{Schaum} ein mittleres Flüssigkeitsvolumen gefolgt von Tween[®] 80 mit 9 ml_l / l_{Schaum}. Die gute Stabilität des SDS-Schaums kann mit der Abstoßung der Ladungen der Kopfgruppen des Tensids erklärt werden. Infolge der Drainage des Schaums nähern sich die Lamellengrenzflächen an, in denen die Tensidmoleküle angereichert sind. Die gleichnamigen Ladungen wirken dabei abstoßen aufeinander, wodurch ein vollständiges Abfließen des Wassers verhindert wird.

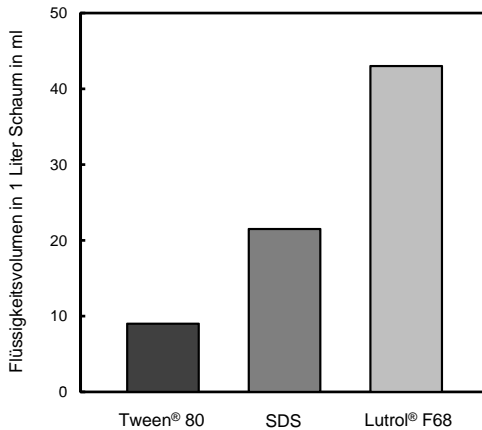


Abbildung 3.9: Flüssigkeitsgehalt in einem Liter Schaum in Abhängigkeit der Tenside

Bei konstanter Begasung der Tensidlösungen stellten sich keine konstanten Schaumhöhen ein. Insbesondere bei SDS wurde beobachtet, dass die Schaumschicht kontinuierlich und rasch wächst. Im Gegensatz dazu, zeigte sich, dass die Anwesenheit von Partikeln im Schaum, die Schaumeigenschaften verändern. In der Regel stellte sich eine konstante Schaumhöhe aufgrund konstanter Schaumerzeugung und Schaumzerfalls ein. Die Schaumhöhe ist dabei abhängig von der Begasungsrate der Flüssigkeit und den Blasengrößen.

3.4 Charakterisierung der Blasen

Die sich in den verschiedenen Tensidlösungen und Wasser bildenden Blasen können durch die in Abschnitt 2.2 angegebenen dimensionslosen Kennzahlen charakterisiert werden. In Tabelle 3.4 sind diese Kennzahlen für übliche Versuchsbedingungen (Vorexpanionsdruck $p_{\text{exp}} = 1,5$ bar, Temperatur $T = 20^\circ\text{C}$, Düsendurchmesser $d_{\text{Dü}} = 150\mu\text{m}$) zusammengestellt.

Tabelle 3.4: dimensionslosen Kennzahlen der in den verschiedenen Tensidlösungen und Wasser aufsteigenden Blasen; Versuchsbedingungen: Vorexpanionsdruck $p_{\text{exp}} = 1,5$ bar, Temperatur $T = 20^\circ\text{C}$, Düsendurchmesser $d_{\text{Dü}} = 150\mu\text{m}$

Fluid	Eo	Mo	Re	We
SDS	0,73	$5,5 \cdot 10^{-10}$	294	2,39
Tween [®] 80	0,64	$1,9 \cdot 10^{-10}$	342	2,02
Lutrol [®] F68	0,63	$1,6 \cdot 10^{-10}$	326	1,70
PVP K25	0,23	$4,6 \cdot 10^{-11}$	325	1,49
PVP K90	0,24	$3,4 \cdot 10^{-11}$	329	1,30
Wasser	0,45	$2,7 \cdot 10^{-11}$	310	0,74

Aus ihnen lässt sich die Form der Blasen entsprechend Abbildung 2.3 abschätzen. Verwendet man dazu die EÖTVÖS-Zahl Eo und die MORTON-Zahl Mo , so liegen die Blasenformen in den Fluiden im Übergangsbereich zwischen der Kugelform und einer abgeflachten, formlosen Kontur. Die sich aus dem Diagramm ergebenden REYNOLDS-Zahlen Re lägen jedoch deutlich über den aus den gemessenen Aufstiegszeiten ermittelten Werten. Betrachtet man die berechneten REYNOLDS-Zahlen Re und MORTON-Zahlen Mo , dann bilden sich nur sphärische Blasen. Gegenlichtaufnahmen zeigten, dass die Blasen nahezu sphärische Form haben und keineswegs eine deutlich abgeflachte, formlose Kontur. Im Folgenden wird daher von sphärischen Blasen ausgegangen.

Mit Hilfe dieser Aufnahmen wurden ebenfalls die Größen der Blasen ermittelt und mit dem Bildbearbeitungsprogramm IMAGE J ausgewertet. Zum Vergleich sind in Abbildung 3.10 die so bestimmten Blasendurchmesser gegenüber den mit Gleichung (2.7) für den Bereich des Blasengasens berechneten Blasendurchmessern aufgetragen. Die Blasendurchmesser der Tenside SDS, Tween[®] 80 und Lutrol[®] F68 sowie demineralisiertes Wasser lassen sich mit einer Genauigkeit von etwa 5 % durch die Gleichung (2.7) berechnen, obwohl Die We -Zahl für SDS größer 2 ist.

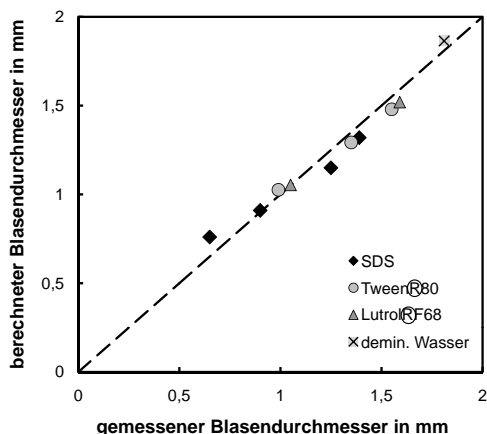


Abbildung 3.10: Berechneter vs gemessener Blasendurchmesser

Bei den PVP-Polymeren ergeben sich kleinere Blasendurchmesser (PVP K25: $d_{B1} = 1,19 \text{ mm}$; PVP K90: $d_{B1} = 1,26 \text{ mm}$) als aufgrund ihrer WEBER-Zahl zu erwarten wären ($d_{B1} \approx 1,8 \text{ mm}$). Zudem bilden sich in den PVP-Lösungen Mikrobläschen mit Größen von etwa $d_{B1} = 0,1 \text{ mm}$. Der Grund dieser Abweichung vom berechneten Blasendurchmesser ist nicht geklärt.

In Abhängigkeit von Vordruck und Düsendurchmesser haben die Blasen bei konstanter Tensidkonzentration ($c = 0,5 \text{ wt\%}$) Größen von $0,7 \text{ mm}$ bis $1,8 \text{ mm}$. Dabei sind bei konstantem Düsendurchmesser die in den Tensidlösungen aufsteigenden Blasen durchwegs größer als die in den Lösungen der Polymere PVP K25 und K90.

Bei Blasen kleiner $0,8 \text{ mm}$ liegen die beobachteten Blasenauftiegsgeschwindigkeiten v_{B1} in den PVP K25-Lösungen etwas höher als bei größeren Blasen in den PVP K25- oder PVP K90-Lösungen, s. Abbildung 3.11. Generell sind die Geschwindigkeiten der Blasen ($v_{B1} = 26 \text{ cm/s}$ bis 30 cm/s) in den PVP-Lösungen sehr hoch. In den anderen Tensidlösungen (SDS, Tween[®] 80 und Lutrol[®] F68) bilden sich Blasen mit größeren Durchmessern und langsameren Aufstiegseschwindigkeiten, welche im Bereichen von 20 cm/s bis 22 cm/s liegen. Eine weitere Reduktion der Blasenauftiegsgeschwindigkeit wurde bei demineralisiertem Wasser beobachtet, in dem die Blasen am größten sind.

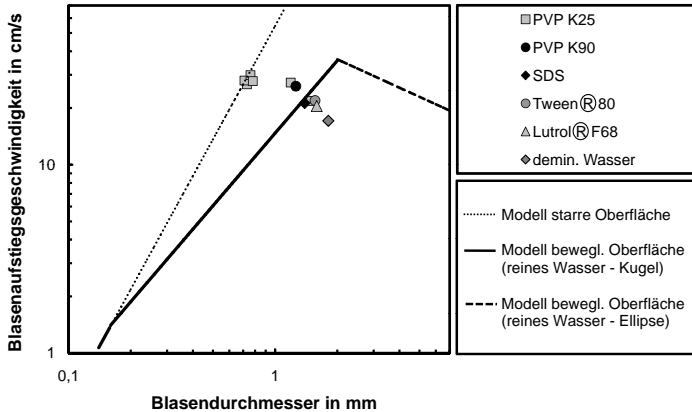


Abbildung 3.11: Aufstiegsgeschwindigkeit der Blasen in Abhängigkeit des Blasendurchmessers

Die von BRAUER [17] angegebene Verschiebung des Übergangs von starrer zu beweglicher Blasenoberfläche in Tensidlösungen auf Blasengrößen von etwa $d_{B1} = 0,8 \text{ mm}$ wird durch die Messungen in den PVP K25-Lösungen bestätigt, s. Abbildung 3.11. Für Blasendurchmesser $d_{B1} > 1,0 \text{ mm}$ nähern sich die Aufstiegsgeschwindigkeiten der Blasen dem Modell für bewegliche Oberflächen an.

In Tabelle 3.5 sind die gemessenen Blasendurchmesser und Aufstiegsgeschwindigkeiten in den verschiedenen Fluiden für die üblichen Versuchsbedingungen zusammengestellt.

Tabelle 3.5: Gemessene Blasendurchmesser und -aufstiegsgeschwindigkeiten in den verwendeten Tensidlösungen und in demineralisiertem Wasser

Fluid	d_{Bl}/mm	$v_{Bl}/\text{m/s}$
SDS	1,39	0,212
Tween [®] 80	1,56	0,219
Lutrol [®] F68	1,59	0,205
PVP K25	1,19	0,273
PVP K90	1,26	0,261
demin. Wasser	1,81	0,171

3.5 Charakterisierung der gasgetragenen Partikeln

3.5.1 Partikelgrößenverteilung und -konzentration

Zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung und -konzentration der Aerosolpartikeln vor und nach der Blasenkammer und der RESSAS-Anlage wurde die in Abbildung 3.1 und Abbildung 3.3 dargestellte Messtechnik verwendet, die im folgenden behandelt wird.

Scanning Mobility Particle Sizer

Die Einsatzmöglichkeit eines Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)-Systems zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung und -konzentration für hochkonzentrierte Aerosole wurde von KATZER ET. AL. [44, 45] gezeigt, so dass diese Messtechnik auch an der Blasenkammer und der RESSAS-Anlage verwendet wurde.

Das in dieser Arbeit verwendete SMPS-System der Firma Grimm Aerosoltechnik (Model: Series 5.400) hat einen erfassbaren Größenbereich von 5,4 nm bis 1183 nm. Da Nanopartikeln aufgrund ihrer Größe optisch nicht direkt nachweisbar sind, beruht das Messprinzip darauf eine Partikelgröße zu separieren und durch anschließende Kondensation eines Alkoholdampfes die Partikeln zu vergrößern, so dass ihre Anzahl anschließend durch eine Laserlichtstreuung bestimmt werden kann. Die Separation der Partikeln in Klassen mit definierter Partikelgrößenbreite erfolgt durch den Differential Mobility Analyser (DMA), s. Abbildung 3.12. Dieser besteht aus einer zylindrischen Außenelektrode und einer zylindrischen Innenelektrode, die im unteren Abschnitt einen schlitzförmigen Auslass hat und von einem partikelfreien, laminaren Luftstrom umhüllt

wird. Durch Anlegen einer Spannung an die Innenelektrode wird ein elektrisches Feld aufgebaut, zu dem senkrecht die Luftströmung wirkt. Werden geladene Partikeln am Außenradius der Außenelektrode eingebracht, so wird ihre Bewegung durch das elektrische Feld und die Luftströmung bestimmt. Sind die Partikeln überwiegend einfach geladen, können hauptsächlich Partikeln einer Größe durch den Schlitz der Innenelektrode abgesaugt werden. Dieses nahezu monodisperse Aerosol wird anschließend dem Condensation Particle Counter (CPC) zugeführt. In diesem liegt bei 35 °C ein 1-Butanol-Dampf vor, der sich in der Kühlzone bei 10 °C auf den Partikeln, die als Kondensationskeime dienen, niederschlägt. Die Partikelgröße wird dadurch vom Nanometerbereich in den Mikrometerbereich erhöht und die Anzahl der Partikeln einer Klasse kann durch Laserlichtstreuung gezählt werden.

Die Voraussetzung überwiegend einfach geladener Partikeln im Ausgangsaerosol ist in der Regel nicht gegeben. Zur Erzeugung einer bekannten und reproduzierbaren Ladungsverteilung auf den Partikeln passieren sie daher vor dem DMA eine radioaktive Quelle (z. B. ^{85}Kr). Die erzielte Ladungsverteilung auf den Partikeln ist im Anhang A.1 in Abhängigkeit der Partikelgröße angegeben [107].

Berner-Impaktor

Zur Erweiterung des untersuchten Partikelgrößenbereiches wurde neben dem SMPS-System auch ein BERNER-Impaktor verwendet. Dieser Kaskadenimpaktor besteht in der verwendeten Version aus elf Impaktionsstufen. Die Durchmesser der Beschleunigungsdüsen in Kombination mit den Abständen der Düsen zu den Impaktionsplatten variieren dabei derart, dass eine Größenverteilung von 8 nm bis 16 µm charakterisiert werden kann. Bei den Versuchen dieser Arbeit wurde er insbesondere für die Experimente an der RESSAS-Anlage eingesetzt.

Neben der Bestimmung einer Partikelgrößenverteilung, eignet sich der Berner-Impaktor zusätzlich zur Bestimmung der Partikelmassen auf den einzelnen Stufen des Impaktors, bzw. zur Bestimmung der Gesamtmasse pro Impaktionszeit.

Filter

Eine weitere Methode zur Bestimmung der Gesamtmasse ist die Totalfiltration des Aerosols. Bei den Versuchen an der Modellblasenkammer wurde der gesamte Aerosolstrom anfiltriert, da die von den Partikelgeneratoren produzier-

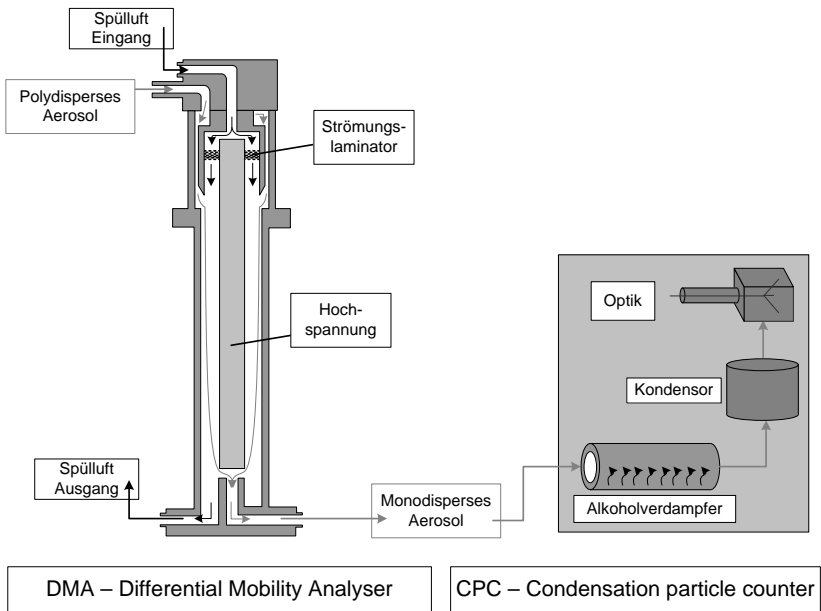


Abbildung 3.12: Aufbau eines Scanning Mobility Particle Sizer-Systems (SMPS)

te Masse bei den herrschenden Versuchsbedingungen recht gering war (max. 0,4 mg/h). Im Gegensatz dazu waren die Massenkonzentrationen und Volumenströme bei den RESSAS-Experimenten deutlich höher und es genügte einen definierten Teilstrom anzufiltrieren. Die Gesamtmasse im Aerosolstrom wurde jeweils vor und nach der Blaskammer bzw. der RESSAS-Säule bestimmt. Die verwendeten Polycarbonat-Membran-Filter der Firma Sartorius hatten Porenweiten von 0,4 µm und wurden auch zur Probensammlung für die REM-Aufnahmen eingesetzt.

3.5.2 Fraktale Dimension

Die Partikelgrößenverteilung und -konzentration sind Angaben für ein Partikelkollektiv. Eine Beschreibung einzelner Partikeln oder Agglomerate gelingt über einen Term D_f zur Charakterisierung der Form oder allgemein, der vorliegenden fraktalen Dimension.

Berechnet sich das Volumen einer Vollkugel proportional zur dritten Potenz des Durchmessers, so reduziert sich die Potenz für andere Formen oder zunehmende Porositäten um dieses D_f , also $(3-D_f)$. Zur Berechnung des Volumens oder der Masse eines fraktalen Partikels ist dabei ein geeigneter Durchmesser zu wählen, wie z. B. der Gyrationdurchmesser $d_{p,gyr}$ oder der mobilitätsäquivalente Durchmesser $d_{p,mob}$ des Agglomerats [103]:

$$m_p \propto d_{p,gyr}^{D_f} \text{ bzw. } m_p \propto d_{p,mob}^{D_f} \quad (3.4)$$

Die Masse eines fraktalen Partikels oder Agglomerates m_p ergibt sich bei Berücksichtigung der effektiven Dichte ρ_{eff} aus:

$$m_p = \frac{\pi}{6} \rho_{eff} d_{p,mob}^3 \quad (3.5)$$

Aus Gleichung (3.4) und Gleichung (3.5) gilt somit für die effektive Dichte [91, 92]:

$$\rho_{eff} \propto d_{p,mob}^{D_f-3}. \quad (3.6)$$

Die fraktale Dimension für Vollkugeln entspricht $D_f = 3$ mit dem Grenzfall $d_{p,mob}^{3-3} = 1$. Also der mobilitätsäquivalente Durchmesser wird 1. Für verzweigte Agglomerate hingegen folgt aus Gleichung (3.6) eine abnehmende effektive Dichte als Funktion des Mobilitätsdurchmessers.

Die Bestimmung der fraktale Dimension von Agglomeraten kann auf unterschiedliche Weise geschehen. Neben der bekanntesten Variante über die

Bestimmung aus TEM-Aufnahmen [46, 80, 83], kann die fraktale Dimension auch durch Streulichtverfahren ermittelt werden [95], oder durch die Bestimmung der Partikelmobilität in Kombination mit der Partikelmasse [85]. WEBER ET. AL. [105] verwendete eine Methode bei der die Partikelmasse und die Partikelmobilität durch induktiv gekoppeltes Plasma optische Emissionsspektroskopie (ICP-OES) und DMA gemessen wurde.

Raster Elektronen Mikroskop / Transmissions Elektronen Mikroskop

Zur Bestimmung der fraktalen Dimension der Kohlenstoff-Partikeln beim Modellsystem der vorliegenden Arbeit wurden REM-Aufnahmen einzelner Agglomerate ausgewertet. Um den angenommenen Schwerpunkt der Agglomerate wurden jeweils konzentrische Kreise d_f mit dem vielfachen eines Primärpartikeldurchmessers d_{pp} gezeichnet. Die Anzahl N der in diesen Kreisen befindlichen Partikeln wurde gezählt und als grafische Kurve über der Abszisse mit den normierten Werten d_f/d_{pp} aufgetragen. Der numerische Zusammenhang:

$$N = \left(\frac{d_f}{d_{pp}} \right)^{D_f} \quad (3.7)$$

ermöglichte die Bestimmung von D_f über eine grafische Approximation zur ermittelten Darstellung.

Die Auswertung der REM-Aufnahmen zeigte, dass die mit den erodierenden Verfahren hergestellten Agglomerate eine fraktale Dimension von $D_f = 1,9$ haben. Dieser Wert entspricht einer Bildung aufgrund von Cluster-Cluster-Agglomeration [80].

3.5.3 Hergestellte Partikeln

Funkengenerator

Die Herstellung der Modellpartikeln aus Kohlenstoff erfolgte mit erodierenden Verfahren und überwiegend mit Funkengeneratoren (Verfahrensbeschreibung, s. Anhang A.2). Ein klassischer Generator [88], bei dem zwei Kohlenstoff-Elektroden in geringem Abstand frontal zueinander stehen, erzeugt Partikeln mit einem mobilitätsäquivalenten Hauptdurchmesser von $x_p = 115$ nm. Eine typische Partikelgrößenverteilung und REM-Aufnahmen der Partikeln ist in Abbildung 3.13 in der linken Spalte dargestellt. Anhand der REM-Aufnahmen ist zu erkennen, dass die Primärpartikeln, aus denen die Agglomerate aufgebaut

sind, Durchmesser von etwa $x_{pp} = 14 \text{ nm}$ besitzen. Die erzeugten Partikelkonzentrationen liegen bei $N = 6 \cdot 10^6/\text{cm}^3$ bis $3 \cdot 10^7/\text{cm}^3$. Zur Untersuchung des Einflusses der Partikelgröße und -konzentration auf die Partikelabscheidung aus den Gasblasen in die Flüssigkeit, konnte mit dem klassischen Funkengenerator die Partikelgröße nur erhöht werden. Um in den interessanteren Bereich unter hundert Nanometer zu gelangen, wurde der klassische Funkengenerator modifiziert, um eine raschere Verdünnung der in der Entladezone der Elektroden entstehenden Partikeln zu erreichen, s. Abbildung 3.13 rechte Spalte.

Neben der Änderung der Elektrodenform (abgerundete Kohlenstoff-Elektrode) wurde für die Erdungsseite eine Metallelektrode in Trichterform verwendet. Mit dieser geometrischen Veränderung erreicht man, dass das ganze Trägergas durch die Entladezone der Funken strömt und die Partikelkonzentration schneller verdünnt sowie die Agglomerationskinetik der Partikeln herabgesetzt wird. Daraus resultiert eine reduzierte Primärpartikelgröße von ($x_{pp} = 12 \text{ nm}$) sowie eine deutlich verringerte Agglomeratgröße von $x_p = 45 \text{ nm}$. Die Partikelkonzentration steigt auf $N = 10^7/\text{cm}^3$ bis $9 \cdot 10^7/\text{cm}^3$, s. Abbildung 3.13. Eine Kontamination der hergestellten Kohlenstoff-Partikeln durch Metall konnte durch EDX-Untersuchungen nicht nachgewiesen werden.

Zur Variation der Partikelgröße und/oder -konzentration wurde die Stromstärke und die Abstände zwischen dem Generator und der Blasensäule verändert. Somit konnten die Partikeldurchmesser von $x_p = 45 \text{ nm}$ bis auf $x_p = 170 \text{ nm}$ vergrößert werden und gleichzeitig die Konzentration der Partikeln konstant gehalten werden.

Dielektrischer Barriere Entladungsgenerator

Ergänzend zu den Funkengeneratoren wurde ein dielektrischer Barriere Entladungsgenerator (DBD) verwendet [16], der eine weitere Reduktion der Partikelgröße ermöglichte. Abbildung 3.14 zeigt eine typische Partikelgrößenverteilung der mit diesem Generator hergestellten Kohlenstoff-Partikeln.

Die erzeugten Partikeln haben mittlere Durchmesser von etwa $x_p = 18 \text{ nm}$. Die Verteilung ist recht breit und es werden Partikelkonzentrationen von $N = 10^7/\text{cm}^3$ bis $4 \cdot 10^7/\text{cm}^3$ erzielt. Aus den Transmissions-Elektronen-Mikroskop-Aufnahmen zeigt sich, dass die über Impaktion gesammelten Partikeln größere Durchmesser aufweisen, s. Abbildung 3.14. Die Primärpartikeln haben die mit dem SMPS gemessenen Durchmesser von $x_{pp} = 18 \text{ nm}$. Somit und aus der Tatsache, dass mit dem SMPS keine größeren Agglomerate gemessenen wurden, wird davon ausgegangen, dass die Primärpartikeln auf den TEM-Netzchen nach der Impaktion agglomerierten. In der Vergrößerung zeigt sich die kristalline

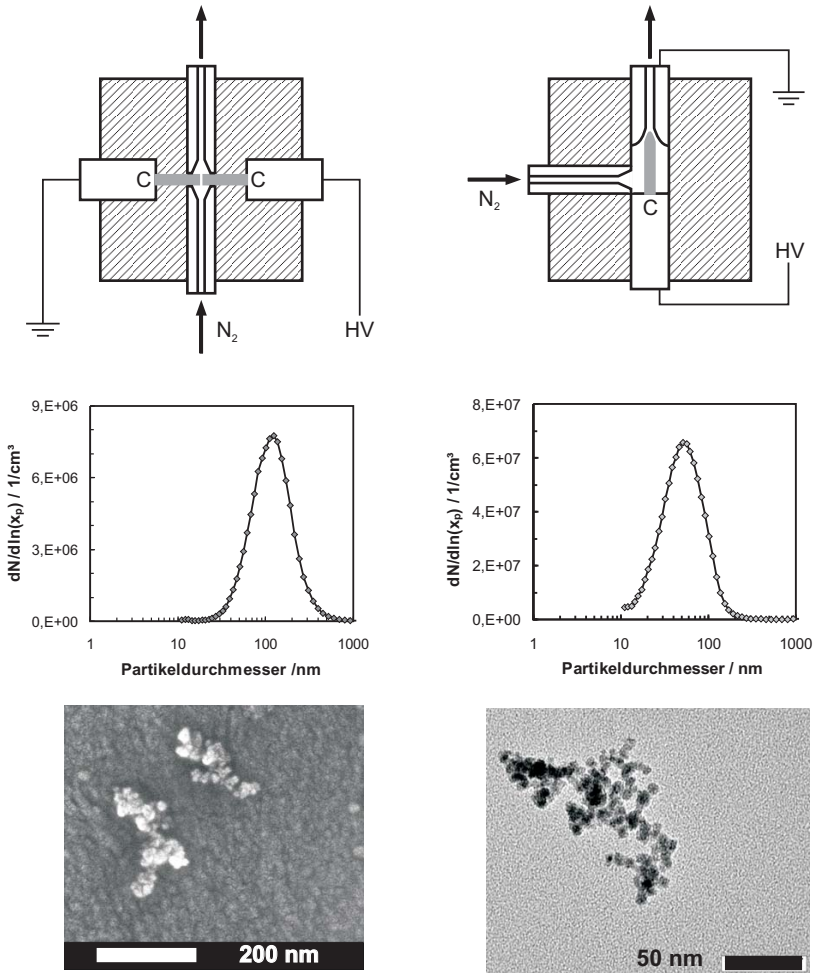


Abbildung 3.13: Größenverteilung der mittels klassischem (links) und modifiziertem (rechts) Funkengenerator hergestellten Kohlenstoff-Partikeln (jeweils gemessen mit dem SMPS) sowie REM- bzw. TEM-Aufnahmen der Partikeln

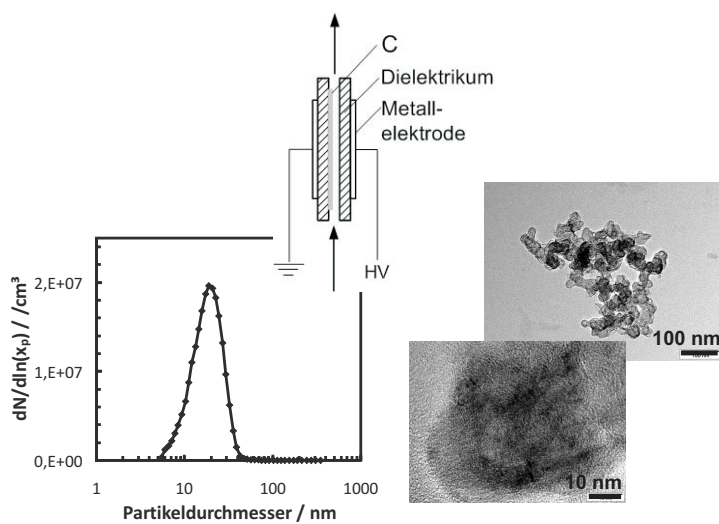


Abbildung 3.14: Größenverteilung der mittels DBD hergestellten Kohlenstoff-Partikeln gemessen mit dem SMPS und TEM-Aufnahme

Struktur der Kohlenstoff-Partikeln in den geordneten Gitterlinien, wie sie von KINOSHITA [48] angegeben werden.

3.6 Charakterisierung der Partikeln in Suspension

Neben der Charakterisierung der Partikeln in der Gasphase wurden die in die Flüssigkeit übergegangenen Partikeln auch in der Suspension untersucht. Zur Charakterisierung der Konzentration bzw. der Partikelgrößenverteilung wurde die in Abbildung 3.1 eingezeichnete Messtechnik (Extinktionsmessgerät und Photonen-Kreuz-Korrelations-Spektrometer) verwendet.

3.6.1 Extinktionsmessgerät

Die Messung der Konzentration in der Suspension mittels Extinktion beruht auf dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz. Aus diesem ergibt sich, dass mit Vergrößerung des Lichtweges s in der Probe die Transmission T , also die Durchlässigkeit des Lichtes, exponentiell abnimmt [9]:

$$T = \frac{I}{I_0} = \exp(-A_{\text{ext}} c s) \quad (3.8)$$

mit I der Intensität des Lichts nach der Probe, I_0 der Intensität vor der Probe, A_{ext} der Extinktionsfläche in der Probe, c der Konzentration in der Probe und s dem Weg des Lichtes in der Probe. Die Extinktion E ist nun der logarithmische Kehrwert der Transmission, also die Abschwächung des Lichtes durch die in der Probe suspendierten Partikeln und somit direkt proportional zum Weg des Lichtes in der Probe, also der Geometrie der Küvette.

$$E = \ln \frac{1}{T} = A_{\text{ext}} c s \quad (3.9)$$

Abbildung 3.15 zeigt eine schematische Darstellung des zur Konzentrationsbestimmung in der Suspension eingesetzten Extinktionsmessgerätes. Das ursprünglich für die Gasphase entwickelte Extinktionsmessgerät ist ebenfalls gut für Suspensionen einsetzbar. Durch die lange Küvette (10 cm) ist es insbesondere für Suspensionen mit geringen Konzentrationen geeignet. Abbildung 3.16 zeigt eine Kalibrierkurve für Kohlenstoff-Partikeln in einer Tween® 80-Lösung. Bereits geringe Konzentrationen lassen sich aufgrund der Geometrie des Messgerätes nachweisen. Für Konzentrationen bis 1,5 mg/l hängt das Extinktionssignal linear von der Konzentration in der Suspension ab.

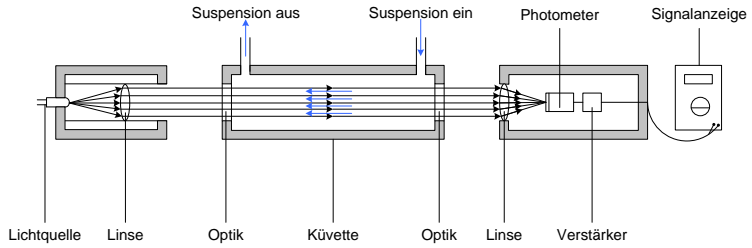


Abbildung 3.15: schematische Darstellung des verwendeten Extinktionsmessgeräts

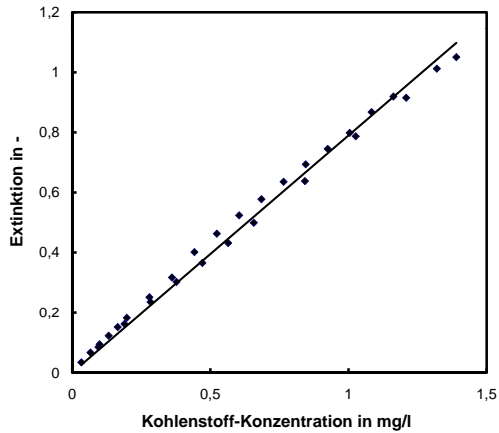


Abbildung 3.16: Kalibrierkurve des Extinktionsmessgeräts für Kohlenstoff-Partikeln in einer 0,4 wt% Tween[®] 80-Lösung

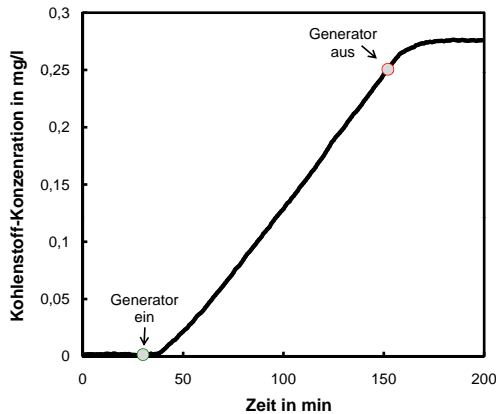


Abbildung 3.17: Verlauf des Extinktionssignals während eines Versuchs mit Kohlenstoff-Partikeln an der Blaskammer (Versuchsbedingungen: Flüssigkeitshöhe $H = 30$ cm, Versuchsdauer 120 min mit Schaumzerstörung, Tensid: Tween[®] 80)

Der Einsatz als online-Messgerät ist durch die Möglichkeit die Suspension durch die Küvette zu pumpen gegeben. Somit kann der kontinuierliche Eintrag an Partikeln in die Suspension während der Versuche verfolgt werden.

In Abbildung 3.17 ist ein über mehrere Versuche gemittelter Verlauf des Extinktionssignals gezeigt. Es wurde das Tensid Tween[®] 80 als 0,4 wt%-Lösung verwendet. Die Flüssigkeitshöhe betrug $H = 30$ cm und die Versuchsdauer 120 min. Die ersten 30 min wurde das Signal aufgezeichnet, um die Stabilität des Messsignals zu kontrollieren. Nach 30 min wurde der Partikelgenerator eingeschaltet. Anfänglich steigt das Signal nur gering. Nach wenigen Minuten stellt sich ein konstanter Anstieg des Extinktionssignals ein, der den kontinuierlichen Eintrag der Partikeln in die Suspension wiedergibt. Nach dem Ausschalten des Partikelgenerators nach 120 min Versuchszeit steigt das Signal kurzfristig weiter an. Dieser Effekt zeigt, dass der verzögerte Anstieg und auch das nachlaufende Abklingen des Extinktionssignals zu Beginn und Ende des Versuches in der Trägheit des Messsystems begründet ist. Die Trägheit wiederum ist begründet in der Anlagengeometrie (Entfernung Blaskammer - Extinktionsmessgerät), dem Volumen der Flüssigkeit und der Stofftransportkinetik sowie der Rückflusskinetik der Partikeln aus der Schaumschicht.

Danach flacht der Verlauf des Signals ab und verläuft waagerecht, da keine Partikeln mehr in die Suspension eingebracht werden. Der gezeigte Verlauf entspricht den Erwartungen und gibt wieder, dass die Konzentration in der Suspension während eines anderthalbstündigen Versuchs nicht den Stofftransport beeinflusst. Der Konzentrationsgradient zwischen der Gasphase und der Suspension ist auch nach dieser Zeit so hoch, dass der Partikelstrom nicht beeinflusst wird. Zur Messung der jeweiligen Tensidlösungen, ist es erforderlich das Extinktionsmessgerät zu kalibrieren. Auf diese Weise wird die Umrechnung der Messsignale auf die Kohlenstoff-Konzentrationen ermöglicht.

3.6.2 Photonen-Korrelations-Spektrometer

Für die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung in den Versuchssuspensionen wurden diese nach der Versuchsdurchführung mit einem Photonen-Kreuzkorrelations-Spektrometer-Messgerät (PCCS) der Firma Sympatec GmbH (Gerät: NANOPHOX) untersucht. Messungen der Kreuzkorrelation sind vorteilhaft bei höheren Konzentrationen. Bei denen im Versuchsaufbau entstandenen Suspensionen mit sehr geringen Konzentrationen, maximal einige Zehntel mg/l, ist eine solche Messung weniger sinnvoll. Es wurde daher das Prinzip der einfachen Photonen-Korrelations-Spektroskopie angewendet, was nun auch im Folgenden beschrieben wird. In einer Küvette wird eine geringe Menge an Suspension vorgelegt und thermostatisiert. Die Partikeln in der Küvette streuen das in die Probensuspension einstrahlende, kohärente Laserlicht und die zeitliche Fluktuation der gestreuten Laserintensität wird unter einem bestimmten Winkel aufgenommen, s. Abbildung 3.18. Aus dem Abklingverhalten der Autokorrelationsfunktion lässt sich die Partikelgröße bestimmen. Die Fluktuation des gestreuten Laserlichts beruht auf der BROWNSchen Molekularbewegung der Partikeln in der Suspension im Messvolumen. Daraus ergibt sich, dass größere Partikeln eine langsamere Abklingfunktion haben als kleinere Partikeln.

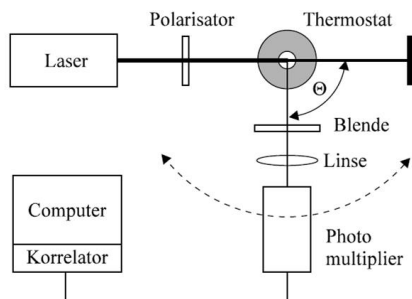


Abbildung 3.18: schematische Darstellung eines Photonen-Korrelations-Spektrometers

3.7 Bestimmung der Übergangskinetik

Zur Bestimmung der Übergangskinetik der Partikeln aus der Grenzfläche gas/flüssig wurde ein selbstkonzipiertes BREWSTER-Winkel-Messgerät eingesetzt. Das Messgerät verwendet den BREWSTER-Winkel-Effekt, bei dem ein Lichtstrahl mit parallel zur Einstrahlebene polarisiertem elektrischen Feld, der aus einer Gasphase auf eine Flüssigkeit trifft, vollständig in die Flüssigkeit gebrochen wird, s. Anhang A.3. Stört ein Partikelfilm auf der Grenzfläche die BREWSTER-Bedingung wird der Lichtstrahl an der Grenzfläche reflektiert, s. Abbildung 3.19. Gehen die Partikeln in die Lösung über, nimmt die Intensität des reflektierten Laserlichts ab, bis bei vollständigem Partikelübergang die BREWSTER-Bedingung wieder erfüllt ist und kein Licht mehr an der Flüssigkeitsoberfläche reflektiert wird. Das Messgerät detektiert die Intensität des reflektierten Lichtes, so dass daraus Rückschlüsse auf die Wechselwirkungen und das Verhalten eines Partikelfilms auf der Oberfläche der Flüssigkeit gezogen werden können. Bei den Untersuchungen wurde das Partikelmaterial und die Partikelgrößen, ebenso wie die Flüssigkeit durch Zugabe der verschiedenen Tenside variiert und das jeweilige Benetzungsverhalten untersucht.

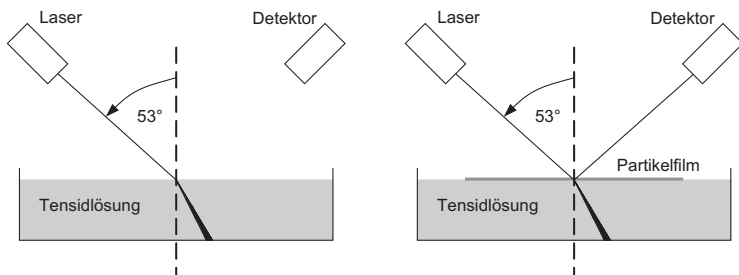


Abbildung 3.19: Prinzip der BREWSTER-Winkel-Messung; links: Tensidlösung ohne Partikelfilm; rechts: Tensidlösung mit Partikelfilm (BREWSTER-Winkel (Luft/Wasser) = 53°)

4 Ergebnisse

4.1 Sekundäreffekte

Zur Untersuchung der Partikelabscheidung in der Blasensäule wurden SMPS-Messungen der Aerosolkonzentration vor und nach der Blaskammer durchgeführt. Die Analyse der Aerosolphase nach der Blaskammer erfolgte auch bei ausgeschaltetem Partikelgenerator, um den Hintergrund an Partikeln zu messen. Dabei zeigte sich, dass beim Durchströmen der Blaskammer ein nicht zu vernachlässigender Aerosolanteil erzeugt wird. Abbildung 4.1 zeigt typische Größenverteilungen der Aerosole nach der Blaskammer bei ausgeschaltetem (Hintergrund) und eingeschaltetem Partikelgenerator (Versuch) im Vergleich mit dem Aerosol vor der Blaskammer.

Die bei den Versuchen verwendete PVP K25-Lösung hatte eine Konzentration von 0,4 wt% und einen Füllstand von $H = 15$ cm. Der Düsendurchmesser betrug $d_{\text{Dü}} = 150 \mu\text{m}$, der Überdruck im Funkengenerator $p_{\text{Ü}} = 1,5$ bar und die Versuchsdauer $t_{\text{exp}} = 60$ min. In Tabelle 4.1 sind die charakteristischen Daten der Größenverteilungen (Anzahlkonzentration N und mittlerer Partikeldurchmesser x_p) aufgeführt.

Tabelle 4.1: charakteristische Daten der Größenverteilungen der Aerosole vor und nach der Blaskammer; Anzahlkonzentration N und mittlerer Partikeldurchmesser x_p der Verteilung; Versuchsfüssigkeit: 0,4 wt%-PVP K25-Lösung

	$N/1/{}^3\text{cm}$	x_p/nm
Hintergrund	$4,8 \cdot 10^6$	80
Versuch	$7,0 \cdot 10^6$	105
Versuch-Hintergrund	$2,2 \cdot 10^6$	140
vor Blaskammer	$1,1 \cdot 10^7$	178

Dieser Effekt kann auch als ein „Hintergrundrauschen“ aufgefasst werden, das dem Kohlenstoff-Aerosol bei dem eigentlichen Experiment überlagert ist.

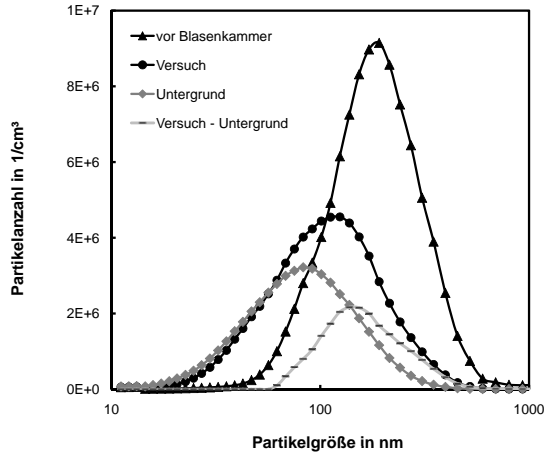


Abbildung 4.1: Mittels SMPS gemessene Größenverteilungen der Aerosole vor und nach der Blasenkammer bei nicht eingeschaltetem (Hintergrund) und eingeschaltetem (Versuch) Partikelgenerator (Polymer-Konzentration $c = 0,4$ wt%, Füllstand in Blasen säule $H = 15$ cm, Düsendurchmesser $d_{Dü} = 150$ μ m, Überdruck im Funkengenerator $p_U = 1,5$ bar, Versuchsdauer $t_{exp} = 60$ min)

Er entsteht durch Tensidpartikeln, wie mit REM-Aufnahmen belegt werden konnte, s. Abbildung 4.2.

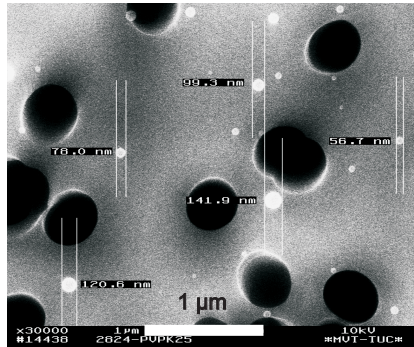


Abbildung 4.2: REM-Aufnahme des Aerosols nach der Blasenkammer bei ausgeschaltetem Partikelgenerator: PVP K25-Partikeln

Ein plausibler Prozess zur Generierung dieser Tensidpartikeln ist das Aufplatzen der Schaumblasen. In Abschnitt 2.6 ist beschrieben, wie beim Platzen von Blasen Wassertröpfchen herausgeschleudert werden. Verdunsten diese Tröpfchen, dann bleiben die darin enthaltenen Tensidpartikeln übrig, s. Abbildung 4.3. Dabei wird angenommen, dass aus einem Tröpfchen genau eine Polymer-Partikel entsteht.

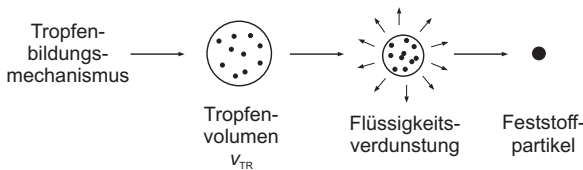


Abbildung 4.3: schematische Darstellung des Verdunstens eines Tensidtröpfchens

Nimmt man für den mittleren Blasendurchmesser $d_{B1} = 1,2\text{mm}$ an, so müssten aus einem Kubikzentimeter an zugeführtem Gas eine Anzahl $c_{B1} = 1105$ an Blasen entstehen. Nimmt man weiter an, dass beim Aufplatzen dieser Blasen G Tröpfchen gebildet werden pro Blase, so müssten $G \cdot c_{B1} = \frac{G}{V_{B1}}$ Tröpfchen

pro Kubikzentimeter gebildet werden. Aus dem Vergleich der experimentell bestimmten Anzahlkonzentration N der Polymer-Partikeln von $4,8 \cdot 10^6/\text{cm}^3$ folgt schließlich, dass G ungefähr den Wert von 4300 annimmt, was deutlich über den von AFETI gefundenen Werten (maximal 100 Tröpfchen pro aufplatzende Blasen) liegt.

Dieser Unterschied ist zwar deutlich, erscheint aber insofern nicht unrealistisch als AFETI seine Untersuchungen mit individuell in Salzwasser aufsteigenden Blasen durchführte. Die Blasen platzen beim Erreichen der Wasseroberfläche bereits beim Berühren, also nahezu noch in eingetauchter Phase, s. Abbildung 2.22. In der, wenn auch dünnen Schaumschicht der PVP K25-Lösung, platzen die Blasen aus dem Schaum heraus, wobei lateral als auch in der Tiefe deutlich mehr Oberfläche zur Verfügung steht. Zudem kann die Anreicherung der PVP K25-Moleküle in den Lamellen des Schaums zu einem anderen mechanischen Verhalten beim Aufplatzen führen.

Wie später diskutiert (Kap. 4.2.1) entstehen neben den größeren Blasen mit $d_{\text{Bl}} = 1,2 \text{ mm}$ auch sehr viel kleinere Blasen mit $d_{\text{Bl}} = 0,1 \text{ mm}$. Ob diese Blasen beim Erreichen der Schaumschicht signifikant zur Tropfenbildung beitragen, lässt sich soweit noch nicht abschätzen.

Aus der Größe der PVP K25-Partikeln und der ursprünglichen Stabilisatorkonzentration in der wässrigen Phase lässt sich die Größe der ursprünglichen Tropfen abschätzen.

Beim Verdunsten des Wasser konzentriert sich die PVP K25-Lösung auf und es entstehen PVP K25-Kugeln, wie auch die REM-Aufnahmen zeigen (Abbildung 4.2). Dementsprechend kann aus der Masse m_{PVP} der PVP K25-Partikeln und der Konzentration c der Lösung auf die Masse m_{Tr} bzw. Größe d_{Tr} der Tropfen zurück geschlossen werden:

$$m_{\text{PVP}} = c \cdot m_{\text{Tr}} \quad (4.1)$$

$$V_{\text{PVP}} \cdot \rho_{\text{PVP}} = c \cdot V_{\text{Tr}} \cdot \rho_{\text{Tr}} \quad (4.2)$$

$$\frac{\pi}{6} \cdot x_{\text{PVP}}^3 \cdot \rho_{\text{PVP}} = c \cdot \frac{\pi}{6} \cdot d_{\text{Tr}}^3 \cdot \rho_{\text{Tr}} \quad (4.3)$$

Aus der mittels SMPS gemessenen PVP K25-Partikelgröße ($x_{\text{PVP}} = 80 \text{ nm}$) ergibt sich bei der Annahme einer PVP K25-Konzentration wie sie in den Versuchen verwendet wurde (0,4 wt%), dass die gebildeten Wassertröpfchen etwa $d_{\text{Tr}} = 240 \text{ nm}$ groß sind. Dieser Wert liegt im Bereich der von AFETI [2] gefundene Tropfen im Größenbereich von 50 nm bis 800 nm.

Es ist zu beachten, dass verschiedene Tenside auch unterschiedliches Hintergrundrauschen produzieren, s. Abbildung 4.4. Die für die PVP K90-Lösungen

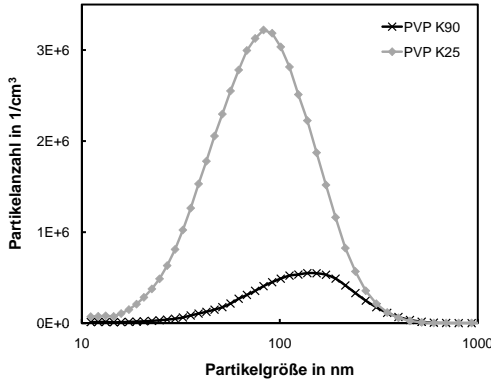


Abbildung 4.4: Mittels SMPS gemessene Größenverteilungen der Aerosole nach der Blaskammer bei ausgeschaltetem Partikelgenerator für die Polymere PVP K25 und PVP K90 (Polymere-Konzentration $c_{0,4}$ wt%, Füllstand in Blasensäule $H = 15$ cm, Düsendurchmesser $d_{Dü} = 150$ μ m, Überdruck im Funkengenerator $p_{Ü} = 1,5$ bar, Versuchsdauer $t_{exp} = 30$ min)

bei gleichen Rahmenbedingungen wie den PVP K25-Lösungen gemessene Anzahlkonzentration ($N = 8,5 \cdot 10^5$ $1/\text{cm}^3$) und Partikelgröße $x_p = 120$ nm liegen deutlich unter den Werten der PVP K25-Lösung, s. Tabelle 4.1. Die Messung des Hintergrundes ist folglich bei jedem Versuch notwendig, um verlässliche Ergebnisse zur Evolution der Partikelgrößenverteilungen der Kohlenstoff-Partikeln zu erhalten. Da sich die Partikelgrößenverteilung der Hintergrund-Partikeln für ein gegebenes Tensid bei einer gegebenen Konzentration über die Versuchszeit nicht verändert, kann der Hintergrund problemlos vom Gesamtaerosol abgezogen werden.

Im Gegensatz zu den Versuchen mit Tensidlösungen und den Salzwasserversuchen von AFETI ist bei Verwendung von demineralisiertem Wasser kein Hintergrundrauschen zu erwarten. Die Leitfähigkeit des demineralisierten Wassers im Versuch betrug $S = 0,055$ $\mu\text{S}/\text{cm}$, so dass tatsächlich nur eine vernachlässigbare Konzentration an Salzmolekülen vorhanden war. Nimmt man an, dass die generierten Wassertropfchen auf dem Weg von der Blaskammer bis zum SMPS-Messgerät verdunsten, müsste die zu messende Aerosolkonzentration gleich Null sein. Die durchgeführten Experimente bestätigten diese Annahme, s. Abbildung 4.5.

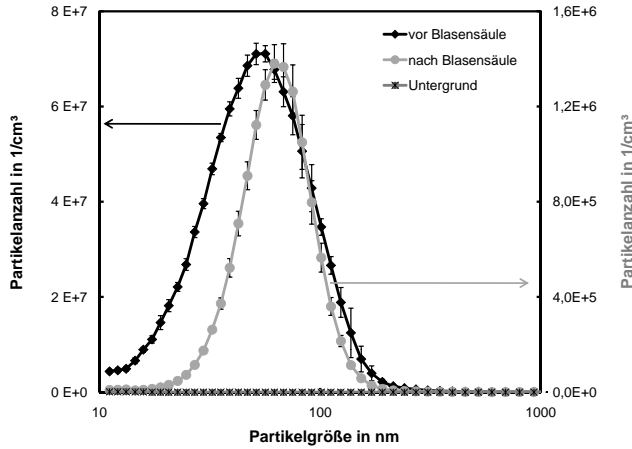


Abbildung 4.5: Mittels SMPS gemessene Größenverteilungen der Aerosole vor und nach der Blaskammer bei nicht eingeschaltetem und eingeschaltetem Partikelgenerator (Versuchsparameter: Füllhöhe $H = 100$ cm, Düsendurchmesser $d_{Dü} = 150$ μm , Überdruck im Funkengenerator $p_U = 1,5$ bar, Versuchsdauer $t_{exp} = 30$ min, Versuchsflüssigkeit: demineralisiertes Wasser)

In Abbildung 4.5 sind die Größenverteilungen des Aerosols vor und nach der Blaskammer über mehrere Experimente gemittelt wiedergegeben. Zur besseren Vergleichbarkeit der Kurven wurden sie jeweils mit verschiedenen Ordinaten-Achsen aufgetragen. Die Versuchsparameter waren jeweils: Füllhöhe $H = 100$ cm, Düsendurchmesser $d_{Dü} = 150$ μ m, Überdruck im Funkengenerator $p_{Ü} = 1,5$ bar, Versuchsdauer $t_{exp} = 30$ min. Es zeigt sich, dass insbesondere die kleineren Partikeln gut abgeschieden werden (Hauptdurchmesser vor der Blaskammer: $x_p = 51$ nm; nach der Blaskammer: $x_p = 62$ nm). Dies deutet auf Abscheidung durch Diffusion hin und wird im folgenden Kapitel näher untersucht.

4.2 Partikeltransport

4.2.1 Einfluss der Blasenverweilzeit in der Suspension

In Abbildung 4.6 ist die anhand von SMPS-Messungen ermittelte Anzahlkonzentration der Kohlenstoff-Partikeln in den Blasen als Funktion der Kontaktzeit t des Blaugases mit der flüssigen Phase dargestellt. Die Versuche wurden mit demineralisiertem Wasser und einer Partikelgröße von etwa $x_p = 55$ nm durchgeführt. Für die Variation der Kontaktzeit wurden unterschiedliche Füllstände des Wassers in der Blaskammer verwendet. Die Aufstiegsgeschwindigkeiten der Blasen betrugen $v_{BI} = 18$ cm/s bis 19 cm/s. Die Verweilzeit des Aerosols nach der Blaskammer bis zum SMPS-Messgerät wurde annähernd konstant gehalten.

Mit zunehmender Kontaktzeit nimmt die Partikelkonzentration in den Blasen ab. Die gemessenen Anzahlkonzentrationen wurden mit dem Depositionsmodell nach FUCHS, s. Abschnitt 2.5, mit den Koeffizienten für Sedimentation (Gleichung (2.53)), Trägheit (Gleichung (2.54)) und Diffusion (Gleichung (2.58)) verglichen:

$$\frac{dN}{dt} = -\alpha_D N - \alpha_I N - \alpha_S N. \quad (2.52)$$

mit der Lösung:

$$N(t) = N_0 e^{-\alpha_{tot} t} \quad (4.4)$$

mit

$$\alpha_{tot} = \alpha_D + \alpha_I + \alpha_S. \quad (4.5)$$

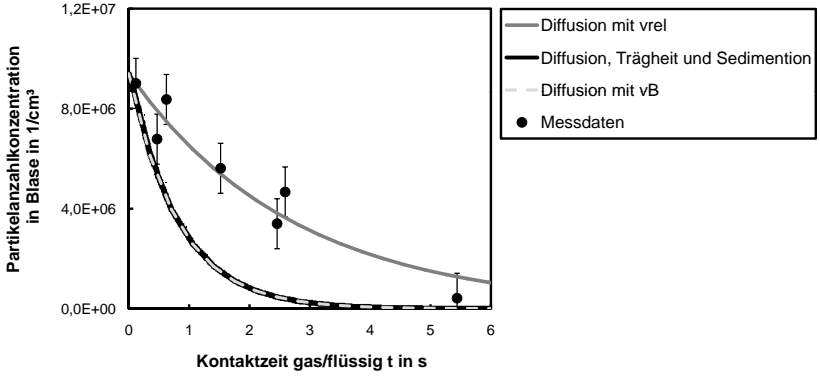


Abbildung 4.6: Partikelanzahl in einer Blase in Abhängigkeit der Kontaktzeit zwischen der Gas- und der Flüssigphase in der Blaskammer (demineralisiertes Wasser, Kohlenstoff-Partikeln mit $x_p = 55$ nm) mit Fits des FUCHS-Modell für Diffusions-, Trägheits- und Sedimentationsabscheidung

Setzt man die Blasenauftiegs geschwindigkeit v_{BI} in das Modell ein und vergleicht man reine Diffusionsabscheidung mit der Abscheidung durch Diffusion, Trägheit und Sedimentation, so stellt sich heraus, dass für die betrachteten Partikelgrößen, Trägheits- und Sedimentationseffekte vernachlässigbar sind in Übereinstimmung mit JONAS ET. AL. [41]. Allerdings liegen beide berechneten Verläufe der Partikelkonzentration weit von den experimentellen Resultaten entfernt, s. Abbildung 4.6.

Zur Verwendung von Gleichung

$$\alpha_D = 1,8 \sqrt{\frac{D_p v_{BI}}{R_{BI}^3}} \quad (2.58)$$

für den Depositionsparameter aufgrund von Diffusion ist zu beachten, dass FUCHS sie für einzeln aufsteigende Blasen herleitete. Bei den durchgeführten Experimenten entstanden jedoch so viele Blasen, dass sie bei ihrem Aufstieg Flüssigkeit mit hoch beförderten. Die Flüssigkeit strömt nach Erreichen der Flüssigkeitsoberfläche seitlich an den Innenseiten der Blaskammer wieder herab, so dass eine Zirkulationsströmung in der Blaskammer entsteht. In Folge dieses Effektes ist die an der Blasengrenzfläche wirkende Geschwindigkeit

v_{rel} kleiner als die Auftriebsgeschwindigkeit v_{BI} , wie sie im Bezugssystem des Betrachters erscheint. In der Formel für α_{D} von Fuchs ist daher v_{BI} durch die Relativgeschwindigkeit v_{rel} zu ersetzen. v_{rel} ist aber nicht für alle Blasen gleich. Bei den Blasen am Rande des Blasenstroms ist sie größer als beispielsweise in der Mitte der Blasenströmung, wo sie nahezu gegen Null gehen kann. Eine Mittelung ist daher angebracht.

Um in Abbildung 4.6 die Abscheidekurve aus dem Modell nach FUCHS an die gemessenen Werte anzupassen, muss eine relative Aufstiegs geschwindigkeit v_{rel} von 1,5 cm/s angenommen werden. Dieser Wert liegt deutlich unter der von außen beobachteten Aufstiegs geschwindigkeit von 17,1 cm/s. Wie oben erwähnt, bewegt sich aber auch die Flüssigkeit in der Kernzone nach oben mit Geschwindigkeiten von ca. 15 cm/s. Damit kommt die effektiv vorliegende Relativgeschwindigkeit in den Bereich der aus der Modellanpassung ermittelten Werte.

4.2.2 Einfluss der Stabilisatoren

In Abbildung 4.7 und Abbildung 4.8 sind die Gesamtabscheidegrade der Kohlenstoff-Partikeln in der Suspension für die verwendeten Tenside und für demineralisiertes Wasser dargestellt. Bei den Tensiden SDS, Tween[®] 80 und Lutrol[®] F68 wurde der entstehende Schaum entfernt. Bei den wenig schäumenden PVP-Polymeren blieb er unbehandelt. Die mittleren Kohlenstoff-Partikelgrößen betrugen bei den Tensiden SDS, Tween[®] 80 und Lutrol[®] F68 $x_{\text{p}} = 115 \text{ nm}$ und bei demineralisiertem Wasser und den PVP-Polymeren $x_{\text{p}} = 55 \text{ nm}$. Die weiteren Versuchsparameter waren jeweils identisch (Düsendurchmesser $d_{\text{Dü}} = 150 \mu\text{m}$, Überdruck im Funkengenerator $p_{\text{Ü}} = 1,5 \text{ bar}$, Versuchsdauer $t_{\text{exp}} = 60 \text{ min}$). Die Ermittlung der Gesamtabscheidegrade erfolgte aus den mittels SMPS gemessenen Anzahlkonzentrationen des Aerosols vor und nach der Blasen kammer. Der vor den Versuchen ermittelte Hintergrund (Hintergrundrauschen) wurde von den Messdaten nach der Blasen kammer subtrahiert.

Die Tenside SDS, Tween[®] 80 und Lutrol[®] F68 weisen unabhängig von der Kontaktzeit der Gasphasen mit der Flüssigkeit immer die gleiche Reihenfolge untereinander auf. Zwischen den Tensiden SDS und Tween[®] 80 zeigt sich kein signifikanter Unterschied. Hingegen scheint Lutrol[®] F68 ein ungeeignetes Tensid für die Benetzung der Kohlenstoff-Partikeln zu sein.

Die generell niedrigeren Werte der Tenside (SDS, Tween[®] 80 und Lutrol[®] F68) gegenüber Wasser und den PVP-Polymeren, s. Abbildung 4.8, deuten

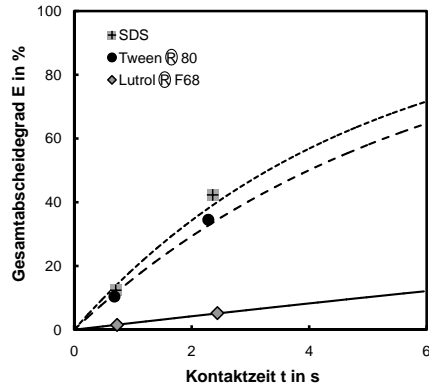


Abbildung 4.7: Gesamtabscheidegrad der Kohlenstoff-Partikeln $x_p = 115$ nm in die Suspension in Abhängigkeit der Verweilzeit der Blasen durch Variation des Füllstandes in der Blasenkommer für die Tenside SDS, Tween[®] 80 und Lutrol[®] F68

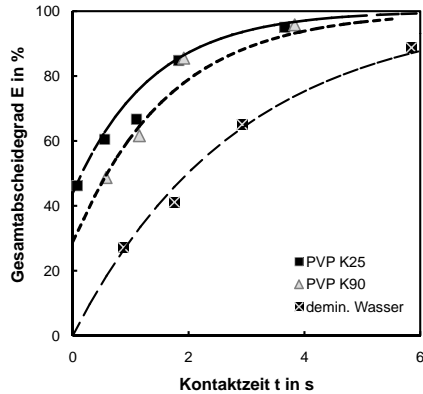


Abbildung 4.8: Gesamtabscheidegrad der Kohlenstoff-Partikeln $x_p = 55$ nm in die Suspension in Abhängigkeit der Verweilzeit der Blasen durch Variation des Füllstandes in der Blasenkommer für Wasser und die Polymere PVP K25 und K90

auf die Abhängigkeit des Gesamtabscheidegrades von der Partikelgröße hin, die in Abschnitt 4.2.3 näher untersucht wird.

Insgesamt folgen die Gesamtabscheidegrade E für SDS, Tween[®] 80, Lutrol[®] F68 und Wasser bei den hier betrachteten geringen Partikelgrößen (Einfluss der Sedimentation vernachlässigbar) erwartungsgemäß einem exponentiell asymptotischen Verlauf mit zunehmender Kontaktzeit t zwischen der Gas- und Flüssigkeitsphase:

$$E = 1 - \frac{N(t)}{N_0} = 1 - e^{-\alpha_D t} \quad (2.65)$$

mit N_0 der anfänglichen Anzahlkonzentration der Partikeln pro Blase und dem diffusionsbedingten Depositionskoeffizienten α_D der Partikeln bei Berücksichtigung der Relativgeschwindigkeit v_{rel} der Gas- und Flüssigkeitsphase

$$\alpha_D = 1,8 \sqrt{\frac{D_p v_{\text{rel}}}{R_{\text{Bl}}^3}} \quad (2.58)$$

mit dem Diffusionskoeffizienten D_p (nach Gleichung (2.12)) und dem Blasenradius R_{Bl} . Wobei hier berücksichtigt werden muss, dass dieser Verlauf nur im Bereich geringer Partikelgrößen zu erwarten ist.

Nimmt man für Lutrol[®] F68 an, dass die Anlagerung der Tensidmoleküle an die Phasengrenzflächen diese deutlich immobilisiert, so könnte die Zirkulation des Gases in der Blase vollständig zum Erliegen kommen und der Gesamtabscheidegrad wäre mit dem Depositionsparameter α_{therm} aufgrund der thermischer Partikelbewegung im ruhenden Gas zu verwenden:

$$E = 1 - \frac{N(t)}{N_0} = 1 - e^{-\alpha_{\text{therm}} t}, \quad (2.64)$$

$$\alpha_{\text{therm}} = \frac{3}{2} \frac{\bar{v}}{d_{\text{Bl}}}. \quad (2.51)$$

Aus den experimentellen Werten der Lutrol[®] F68-Lösung und dem Depositionsparameter α_{therm} ergibt sich eine mittlere Geschwindigkeit der Partikeln in Richtung der Phasengrenzfläche von $\bar{v} = 0,0226 \text{ mm/s}$, die etwa der mittleren Verschiebung eines 100 nm -Partikels in eine bestimmte Richtung und pro Sekunde entspricht $\overline{\Delta x} = \sqrt{4 D_p t / \pi} = 0,0295 \text{ mm/s}$ [27]. Daher scheint die Annahme plausibel, dass bei Lutrol[®] F68 die interne Zirkulation des Blasen-gases vollständig zum Erliegen kommt. Fraglich ist, warum die Auswirkung bei den anderen Tensiden nicht ebenfalls so deutlich ist. Die aus dem Deposi-

onsparameter α_{therm} aufgrund der thermischer Partikelbewegung ermittelten Werte liegen bei allen anderen Flüssigkeiten mindestens eine Zehnerpotenz höher, s. Tabelle 4.2. Daraus lässt sich schließen, dass bei den anderen Tensiden die interne Zirkulation aufgrund von Stabilisierungseffekten der Grenzfläche weniger stark unterdrückt wird.

Weiterhin sind in Tabelle 4.2 die nach FUCHS und aus den Experimenten berechneten Depositionsparameter angegeben. Bei den PVP-Polymeren wurde der Anteil der Mikrobläschen abgezogen, so dass nur der Partikeltransport aus den großen Blasen berücksichtigt wird. Aus den experimentell ermittelten Depositionsparametern wurden mit dem Depositionsparameter aufgrund thermischer Partikelbewegung die mittleren Geschwindigkeiten \bar{v} der Partikeln in Richtung der Phasengrenzfläche berechnet. Aus dem Vergleich der beiden berechneten

Tabelle 4.2: Vergleich der nach FUCHS berechneten Depositionskoeffizienten α_D und der aus den Experimenten berechneten Depositionskoeffizienten α_{exp} ; daraus ermittelter Faktor f_U , der die Reduzierung der internen Zirkulation angibt, v_{rel} die Relativgeschwindigkeit zwischen dem Blasengas und der Flüssigkeit und die mit der Formel des Koeffizienten α_{therm} experimentell erhaltenen mittleren Geschwindigkeit \bar{v} der Partikeln in Richtung der Phasengrenzfläche

Fluid	α_D /s	α_{exp} /s	f_U —	v_{rel} /cm/s	\bar{v} /mm/s
SDS	1,05	0,21	0,0399	0,846	0,195
Tween [®] 80	0,90	0,17	0,0373	0,817	0,180
Lutrol [®] F68	0,85	0,02	0,0007	0,013	0,023
PVP K25	2,89	0,57	0,0395	1,078	0,452
PVP K90	2,59	0,50	0,0372	0,971	0,420
demin. Wasser	1,22	0,35	0,0821	1,404	0,421

Depositionsparameter kann der Faktor f_U , der die Reduzierung der internen Zirkulation angibt, für die einzelnen Tenside und die jeweils herrschenden Strömungsbedingungen in der Blasenkommer erhalten werden. Die in Tabelle 4.2 angegebenen Relativgeschwindigkeiten sind die, um den Faktor f_U reduzierten Aufstiegsgeschwindigkeiten v_{B1} der Blasen. Für demineralisiertes Wasser ist die Mobilität der Grenzflächen nicht durch Stabilisatoren beeinflusst, womit der Einfluss der effektiven Relativgeschwindigkeit zur umgebenden Flüssigkeit auf den Depositionskoeffizienten sichtbar wird. Bei den Tensiden ist der Einfluss

der herrschenden Strömungsbedingungen zusätzlich von den Eigenschaften der Tenside (Immobilisierung der Blasenoberfläche) überlagert, wobei diese beiden Einflüsse nicht voneinander getrennt beurteilt werden können.

Die Gesamtabseidegrade der PVP-Polymere liegen oberhalb der anderen Gesamtabseidegrade und beginnen zudem bei erhöhten Werten. Im Gegensatz zu Wasser und den Tensiden treten bei den PVP-Polymeren Mikrobläschen ($d_{\text{Bl}} \approx 100 \mu\text{m}$) auf, wodurch sich der Gesamtabseidegrad aus den beiden Beiträgen von Mikrobläschen (Anteil: E_0) und von großen Blasen (Anteil: $1 - E_0$) zusammensetzt. Bei den kleinen Mikrobläschen erfolgt der Partikeltransport in der Gasphase und der Phasenübergang in die Flüssigkeit wesentlich schneller, so dass sich die Zeitabhängigkeit des Gesamtabseidegrades für die PVP-Stabilisatoren durch folgende Näherung beschreiben lässt:

$$E \approx E_0 + (1 - E_0) (1 - e^{-\alpha_D t}) \quad (4.6)$$

Die Wahl des Tensids hat Einfluss auf den Gesamtabseidegrad der Partikeln aus der Aerosolphase, s. Abschnitt 4.2.1. Dabei sind verschiedene Faktoren zu berücksichtigen. Neben dem Einfluss der Tenside auf die Blasengröße und -aufstiegsgeschwindigkeit, ist insbesondere die Benetzung der Partikeln durch die Tensidlösungen für die Kinetik des Partikelübergangs ausschlaggebend.

Überraschenderweise führt die Verwendung der Polymere PVP K25 und K90 bereits bei geringen Kontaktzeiten der Gasphase und der Tensidlösung zu sehr hohen Gesamtabseidegraden. Der weitere Verlauf flacht jedoch deutlich ab und ist geringer als z. B. bei dem Tensid SDS. Der sprunghafte Anstieg bei den Polymeren PVP K25 und K90 erklärt sich mit der Ausbildung von Mikrobläschen bei diesen Polymeren, aus denen der Stofftransport bereits nach sehr kurzer Verweilzeit in der Flüssigkeit abgeschlossen ist. Der anschließende Verlauf des Gesamtabseidegrades gibt den Partikeltransport aus den größeren Blasen in die Flüssigkeit wieder, aus denen der Transport dann schlechter als z. B. bei dem Tensid SDS ist.

4.2.3 Einfluss von Partikelgröße und -konzentration

Die in Abbildung 4.9 und Abbildung 4.10 dargestellten Ergebnisse zum Einfluss von Konzentration und Größe der Kohlenstoff-Partikeln auf deren Transport in die Suspensionen wurden mit 0,4 wt%-PVP K25-Lösungen bei den folgenden Versuchsbedingungen in der Blaskammer gemessen: Füllstandshöhe $H = 50 \text{ cm}$, Düsendurchmesser $d_{\text{Dü}} = 150 \mu\text{m}$, Überdruck im Funkengenerator $p_{\text{Ü}} = 1,5 \text{ bar}$, Versuchsdauer $t_{\text{exp}} = 60 \text{ min}$. Die Gesamtabseidegrade wurden aus

der Massenkonzentration in der Suspension (Extinktionsmessung) und der Aerosolmassenkonzentration am Eingang der Blasenkammer (Filtermessung) ermittelt.

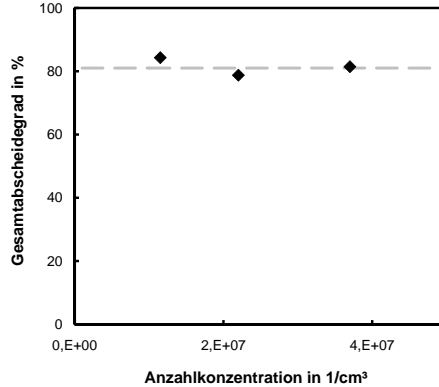


Abbildung 4.9: Einfluss der Konzentration im Aerosol auf den Gesamtabscheidegrad (Flüssigkeitshöhe $H = 50$ cm, 0,4 wt%-PVP K25-Lösungen, Partikeldurchmesser $x_p = 45$ nm)

Während bei den verwendeten Partikelkonzentrationen zwischen $1 \cdot 10^7/\text{cm}^3$ bis $4 \cdot 10^7/\text{cm}^3$ der Gesamtabscheidegrad für Partikeln mit einem Durchmesser von $x_p = 45$ nm in Abhängigkeit der Partikelkonzentration annähernd konstant bleibt (s. Abbildung 4.9), nimmt er mit zunehmender Partikelgröße deutlich ab (s. Abbildung 4.10).

In Abbildung 4.10 wurde der Anteil der Mikrobläschen am Gesamtabscheidegrad heraus gerechnet, so dass der gezeigte Gesamtabscheidegrad nur den Anteil der aus den großen Blasen übergehenden Partikeln berücksichtigt. Zu den so ermittelten Abscheidegraden für Flüssigkeitsfüllstände von $H = 15$ cm und $H = 50$ cm sind die jeweiligen Abscheidekurve nach FUCHS für den Depositionsparameter α_D (Gleichung (2.58)) eingezeichnet. Wie bereits in Abschnitt 4.2.1 dargelegt, beschreibt das FUCHS-Modell die Messdaten sinnvoll, wenn in den Depositionsparameter α_D die Relativgeschwindigkeit v_{rel} zwischen dem Blasengas und der Flüssigkeit anstelle der Blasenauftiegs geschwindigkeit v_{B1} eingesetzt wird.

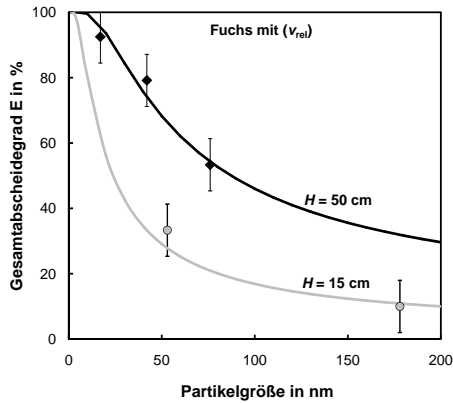


Abbildung 4.10: Einfluss der Partikelgröße auf den Gesamtabscheidegrad (Flüssigkeitshöhe: $H = 15$ cm und $H = 50$ cm, Tensid: PVP K25)

4.2.4 Einfluss der Schaumschicht

In Abhängigkeit des bei den Versuchen verwendeten Tensids kommt es zu einer mehr oder weniger erheblichen Schaumbildung. Die Schaumhöhe nimmt dabei von SDS über Tween[®] 80 zu Lutrol[®] F68 hin ab, s. Abschnitt 3.3.3. Die Polymere PVP K25 und PVP K90 wurden bei diesen Untersuchungen nicht verwendet, da sie nur geringfügig schäumen. Die Blasenauftiegseschwindigkeiten in den anderen drei Tensidlösungen variierten von 20 cm/s bis 22 cm/s, s. Abschnitt 3.4. Dementsprechend waren die Verweilzeiten der Partikeln in den Tensidlösungen etwa gleich lang im Bereich der Blasensäule, s. Abbildung 2.20. In der Schaumschicht oberhalb dieser Blasensäule kann die Verweilzeit der Partikeln sehr viel länger sein. Da auch in der Schaumschicht der Partikeltransport in die Schaumflüssigkeit erfolgt und diese durch die Drainage des Schaums in die Suspension zurückfließt, wird die Partikelkonzentration in der Suspension erhöht. Das ist hinsichtlich der Partikelabscheidung ein positiver Effekt des Schaums.

Die in Abbildung 4.11 gezeigten Versuche wurden in 0,4 wt%-Lösung der Tenside mit einer Füllstandshöhe von $H = 15$ cm durchgeführt. Die Verweilzeit der Blasen in der Blasensäule betrug bei allen Tensiden etwa $v_{B1} \approx 0,75$ s. Die Schaumschicht wurde einmal mit einem Rührer eingedämmt (Blasensäule

le und Schaumschicht) und ein andermal vollständig entfernt (Blasensäule). Durch das Eindämmen des Schaums fließt die Schaumflüssigkeit mit den darin enthaltenen Partikeln in die Suspension zurück und erhöht somit die Konzentration. Gleichzeitig wird ein Austragen des Schaums aus der Versuchsanlage verhindert.

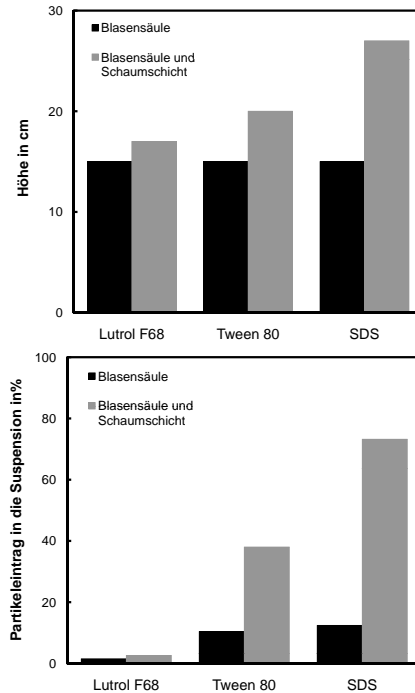


Abbildung 4.11: oben: Vergleich der Höhen von (Blasensäule) und (Blasensäule und Schaumschicht) der verschiedenen Tenside; unten: Einfluss der Schaumschicht auf die Partikelkonzentration in der Suspension ohne Schaum (Blasensäule) und mit Schaum (Blasensäule und Schaumschicht) für die verschiedenen Tenside

Es zeigt sich, dass der Beitrag der Schaumschicht an dem prozentualen Eintrag der Partikeln in die Suspension erheblich ist, s. Abbildung 4.11 unten. Dabei ist das Schaumverhalten der drei Tenside unterschiedlich stark. Bei Lutrol[®]

F68 bildet sich die geringste Schaumhöhe mit $H_{\text{Schaum}} = 2 \text{ cm}$. Diese wächst über das Tensid Tween[®] 80 mit $H_{\text{Schaum}} = 5 \text{ cm}$ bis auf $H_{\text{Schaum}} = 12 \text{ cm}$ für das Tensid SDS, Abbildung 4.11 oben. Die Zunahme der Konzentration in der Suspension aufgrund der Schaumschicht gibt die gleiche Reihenfolge unter den Tensiden wieder (Lutrol[®] F68: 58 %, Tween[®] 80: 73 %, SDS: 83 %).

Der deutlich geringere Partikeltransport während des Blasenauftiegs in Lutrol[®] F68 zeigt sich auch in einem geringeren Stofftransport in der Schaumschicht, zumal die Schaumhöhe die geringste Höhe hatte. Der geringen Höhe der Lutrol[®] F68-Schaumschicht steht jedoch im Vergleich zu den anderen Tensiden eine höhere Partikelkonzentration in den Schaumblasen gegenüber. Dieser Effekt zeigt sich beim Vergleich mit dem Tensid Tween[®] 80. Die Schaumschichthöhe von Tween[®] 80 nimmt gegenüber derjenigen von Lutrol[®] F68 um das 2,5-fache zu. Betrachtet man jedoch die Abscheidung in der Schaumschicht bezogen auf die Schaumschichthöhen, dann ergibt sich infolge dieser Verhältnisse ein Faktor von 2,1 zwischen den Tensiden. Die gleiche Tendenz ergibt sich wenn die Tenside SDS und Tween[®] 80 miteinander verglichen werden.

Insgesamt ist der Abscheidegrad bei Lutrol[®] F68 am schlechtesten (ohne Schaum 1,5 %, mit Schaum 2,6 %) und steigt über Tween[®] 80 (ohne Schaum 10,4 %, mit Schaum 38,0 %) für SDS (ohne Schaum 12,4 %, mit Schaum 73,2 %) auf den besten Abscheidegrad an, unabhängig davon, ob der Schaum entfernt oder eingedämmt wird.

Dieses Ergebnis zeigt auch einen Anfangseffekt, nämlich die Geschwindigkeit, mit der die Tensidmoleküle neu hinzukommende Oberflächen wirksam bedecken. Die Wirkung von SDS ist am Schnellsten, dann folgt Tween[®] 80. Lutrol[®] F68 reagiert am Langsamsten [56]. Durch den signifikanten Einfluss der Schaumschicht auf die Partikelkonzentration in der Suspension kann mehr als eine Halbierung der Versuchszeiten bei gleichbleibender Endkonzentration der Partikeln in der Suspension erreicht werden.

Damit präsentiert sich die Überführung von Nanopartikeln aus aufsteigenden Gasblasen in eine Flüssigkeit als interessante Abscheide- und Stabilisierungsmethode, deren Effizienz durch Verwendung kleiner Blasen und einer Schaumschicht enorm gesteigert werden kann. Es bleibt allerdings zu klären, ob die Schaumschicht nicht wesentlichen Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung nimmt.

Daher wurden PCS-Messungen und REM-Aufnahmen der 0,4 wt%-Tween[®] 80-Suspensionen für die verschiedenen Versuchsdurchführungen bewertet und so der Beitrag der einzelnen Bereiche an der Partikelgrößenverteilung in der Suspension festgestellt. Dabei umfassen die verschiedenen Versuchsdurchführungen

a) Entfernen (Blasensäule) und b) Eindämmen des Schaums (Blasensäule und Schaumschicht) und die Bereiche des Blasenauftriebs in der Blasensäule (I in Abbildung 3.1) und der Blasenverweilzeit in der Schaumschicht (II in Abbildung 3.1). In Abbildung 4.12 sind die Ergebnisse dargestellt. Der Stofftransport aus den aufsteigenden Blasen trägt etwa die Hälfte zum gesamten Stofftransport bei. Beim Eindämmen des Schaums wird die Konzentration der kleinen Partikelfraktion ($x_p = 96 \text{ nm}$) durch das Zurückfließen der Schaumflüssigkeit deutlich erhöht. Außerdem entsteht neben der kleinen Partikelklasse auch eine Fraktion größerer Partikeln ($x_p = 420 \text{ nm}$) mit deutlich geringerer Konzentration. Es ist möglich, dass dies beim Zerstören der Schaumschicht mit dem Rührer geschieht und anschließend die größeren Partikeln in die Flüssigkeit der Blasensäule durch die Schaumdrainage zurückfließen.

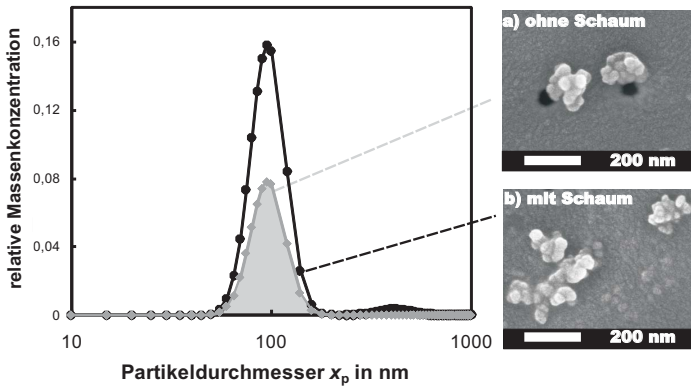


Abbildung 4.12: PCS-Partikelgrößenverteilungen und REM-Aufnahmen (gleicher Massstab) der Tween® 80-Suspensionen a) ohne Schaum (Blasensäule) und b) mit Schaum (Blasensäule und Schaumschicht)

Der aus den PCS-Messungen erhaltene Partikeldurchmesser für die im Bereich der in der Flüssigkeit aufsteigenden Blasen übergegangenen Partikeln beträgt 96 nm. Der aus den REM-Aufnahmen bestimmte Durchmesser der Partikeln ist mit ungefähr 150 nm etwa anderthalbmal so groß. Auch beim Vergleich der Ergebnisse der PCS-Messungen und der REM-Aufnahmen des Versuchs mit Eindämmen des Schaums zeigt sich eine Differenz, die für die kleinen Partikeln ebenfalls den Faktor 1,5 hat. Bei den größeren Partikeln ist

sie mit dem Faktor 1,2 etwas geringer ($x_{\text{PCS}} = 420 \text{ nm}$ und $x_{\text{REM}} = 480 \text{ nm}$). Eine mögliche Erklärung für die Abweichung der Ergebnisse der PCS-Messungen von den REM-Ergebnissen ist, dass beim REM der längste Durchmesser ermittelt wurde, während beim PCS ein diffusionsäquivalenter Durchmesser bestimmt wurde. Diese beiden Größenangaben stimmen aber nur für Kugeln überein. Aus den REM-Bildern in Abbildung 4.12 ist deutlich zu erkennen, dass die Partikeln weder sphärisch noch dicht gepackt sind.

Um den Einfluss der Schaumeindämmung auf die Partikelgrößenverteilung zu überprüfen, wurde ein Schaumauffangbehälter verwendet, in welchem der Schaum nicht zerstört wurde. Bei einer Tween[®] 80-Lösung bildete sich eine Schaumschicht, in welcher die Verweilzeit der Blasen etwa das 500-fache betrug wie in der Flüssigkeit. Die Flüssigkeit und Schaumschicht wurden nach dem Versuch separiert aufgefangen und die mittleren Partikelgrößen mittels dynamischer Lichtstreuung bestimmt. Die Partikeln in der Schaumschicht wiesen einen 16 % größeren mittleren Partikeldurchmesser auf, als die Partikeln in der Flüssigkeit.

Folglich ist bei den Experimenten mit den Kohlenstoff-Partikeln an der Modellblasenkammer keine signifikante Beeinflussung der Partikelgröße in der Suspension festzustellen. Die Bildung der Fraktion größerer Partikeln bei den Experimenten mit Zerstören des Schaums kann durch eine unbehandelte Schaumschicht vermieden werden.

4.3 Zeitliche Stabilität der Suspension

Zur Untersuchung der Stabilität der suspendierten Partikeln wurden PCS-Messungen von Tween[®] 80-Lösungen direkt nach dem Versuch und 4 Wochen später ohne neuerliche Redispergierung (z. B. durch Ultraschall) durchgeführt. Das Ergebnis ist in Tabelle 4.3 dargestellt.

Tabelle 4.3: Partikeldurchmesser direkt nach dem Versuch und nach 4 Wochen in Tween[®] 80-Lösung

	direkt nach dem Versuch	nach 4 Wochen
feine Fraktion	96 nm	105 nm
grobe Fraktion	420 nm	465 nm

Wie sich zeigt, hat eine 4-wöchige Lagerung der Versuchssuspension einen sehr geringen Einfluss auf die Partikelgröße. Der Partikeldurchmesser vergrößert

sich für die kleine wie die größere Fraktion um 11 %. Dies bedeutet, dass die Stabilisierung der Partikeln mit Tween[®] 80 bei den vorliegenden moderaten Konzentrationen in der Suspension (0,26 mg/l) erfolgreich ist und eine starke Agglomeration unterdrückt wird.

4.4 Benetzungskinetik

Zur Untersuchung der Benetzungskinetik der Partikeln mit den verschiedenen Fluiden wurde der Kontaktwinkel zwischen dem Partikelmaterial (Kohlenstoff) und den Fluiden gemessen (s. Abschnitt 3.3.1). Mit Gleichung (2.40), welche die Benetzungskinetik der Partikeln modellhaft beschreibt, siehe Abschnitt 2.4, ergeben sich die in Abbildung 4.13 gezeigten Verläufe für den Eintauchvorgang der Partikeln aus der Gasphase in die Flüssigkeit. Die im Modell eingesetzte Partikelgröße $x_p = 50$ nm entspricht einer in den Experimenten verwendeten Partikelgröße. Da die Auftreffgeschwindigkeit der Partikeln nicht bekannt ist, wurde zur Abschätzung eines oberen Grenzwertes für den Eintauchvorgang für die Dauer des Eintauchvorgangs die Auftreffgeschwindigkeit $\bar{v} = 0$ angenommen. Damit ergeben sich die 4.13 in dargestellten Verläufe für die verschiedenen Stabilisatoren.

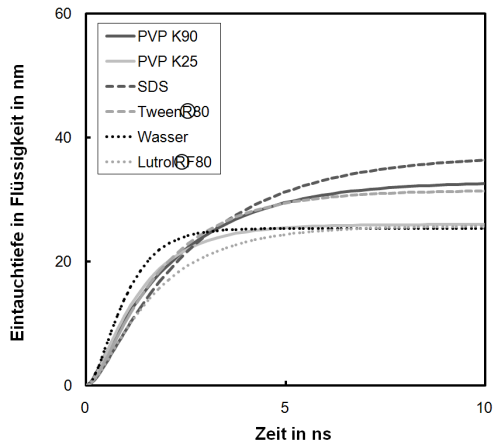


Abbildung 4.13: Zeitliche Abhängigkeit des Eintauchvorgangs der Partikeln in die verschiedenen Fluide ($x_p = 50$ nm, $\bar{v} = 0$)

Insgesamt tauchen die Partikeln sehr schnell, im Bereich von Nanosekunden, in die verschiedenen Flüssigkeiten ein. Die Geschwindigkeit des Erreichens der maximalen Eintauchtiefe hängt dabei von der Viskosität und der Oberflächenspannung der Flüssigkeit ab.

Im Gegensatz zu der Modellbetrachtung des Eintauchvorgangs eines Einzelpartikels wurde bei den BREWSTER-Winkel-Untersuchungen eine Partikelschicht auf die Flüssigkeit aufgebracht und die Fluide (SDS, Tween[®] 80, Lutrol[®] F68, PVP K25, PVP K90, demineralisiertes Wasser) sowie das Partikelmateriale (Kohlenstoff-Partikeln und Monospheres) variiert. Die Konzentrationen der Tensidlösungen betrugen immer 2 wt%. Eine reproduzierbare Partikelübergabe erfolgte über ein Mikrosieb. Die gemessenen Übergangszeiten der Partikeln sind in Abbildung 4.14 dargestellt.

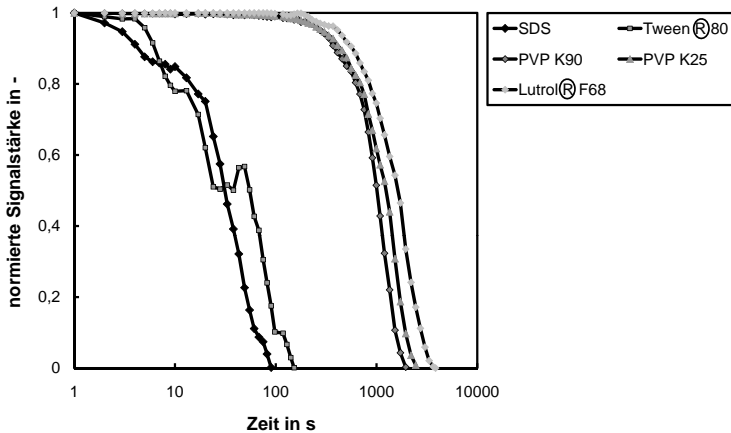


Abbildung 4.14: Messsignal bei Partikelübergang aus der Gasphase in die Flüssigkeit für verschiedene Tenside und Kohlenstoff-Partikeln ($x_p = 400 \text{ nm}$)

Die normierten Signalverläufe sind zur besseren Übersicht über einer logarithmischen Zeitskala aufgetragen. Es zeigt sich, dass bei den Tensiden SDS und Tween[®] 80 die Partikeln sehr schnell in die Flüssigphase übergehen. Bei den Stabilisatoren PVP K90, PVP K25 und Lutrol[®] F68 und demineralisiertem Wasser dauert der Übergang erheblich länger (s. Tabelle 4.4).

Tabelle 4.4: Gemessene Übergangszeiten für Kohlenstoff-Partikeln ($x_p = 400$ nm) aus BREWSTER-Winkel-Messungen

Fluid	Partikelübergangszeit für vollständigen Übergang in s
SDS	90
Tween [®] 80	152
Lutrol [®] F68	3850
PVP K25	2985
PVP K90	1995
dem. Wasser	1725

Im Vergleich mit den Partikeleintauchzeiten aus der Modellbetrachtung der Benetzungskinetik dauert der Partikelübergang bei diesen Versuchen erheblich länger. Dabei ist zu beachten, dass hier nicht einzelne Partikeln auf die Flüssigkeit gegeben werden, sondern dickere Partikelschichten. Zudem liegt dabei eine statistische Verteilung des Einleitens des Partikelübergangs vor. Weit ausschlaggebender ist jedoch die Zusammenlagerung der Partikeln aufgrund ihrer Adhäsions- und Kapillarkräfte untereinander [52]. Durch das Ausbilden eines zweidimensionalen Netzwerkes, ähnlich einem Film, auf der Flüssigkeitsoberfläche halten sich die Partikeln wie Eisschollen auf einer ruhigen Oberfläche. Erst durch das Einbringen einer Störung, wie Wellen, Luftzug oder Strömung, wird die Struktur des Partikelfilms gestört und die Partikeln können partiell übergehen.

Die Übergangszeit hängt auch von Partikelmaterial und Partikelgröße ab, wie am Beispiel von Lutrol[®] F68 mit Kohlenstoff-Partikeln und Monospheres-Partikeln in Abbildung 4.15 dargestellt.

Die gemessenen Übergangszeiten der Monospheres-Partikeln sind deutlich kürzer als die der Kohlenstoff-Partikeln. Bei den Monospheres deutet sich zudem an, dass die Übergangszeit mit zunehmender Partikelgröße abnimmt. Daher scheint die signifikante Differenz zwischen den beiden Partikelmaterialien in der unterschiedlichen Wechselwirkung mit dem Tensid zu liegen.

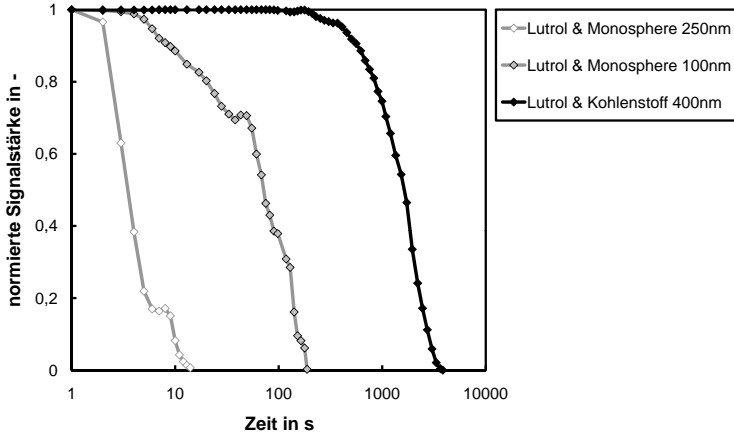


Abbildung 4.15: Messsignal bei Partikelübergang aus der Grenzfläche in die Flüssigkeit für verschiedene Partikelmaterialien und -größen bei dem Tensid Lutrol[®] F68

4.5 Modell zur Beschreibung der Transportprozesse

Als Grundlage zur Beschreibung der Partikeltransportprozesse wurde das Modell von KRUIS [53], das die Partikelagglomeration und die daraus resultierende Abnahme der Anzahlkonzentration der Partikeln mit der Zeit wiedergibt (erster Term auf rechter Seite der Gleichung (4.7)), um die Partikelabscheidung an den Grenzflächen nach dem FUCHS-Modell erweitert (Deposition nach FUCHS: zweiter Term auf rechter Seite der Gleichung (4.7)):

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{1}{2} \beta N^2 - \alpha_D N \quad (4.7)$$

darin ist N die Anzahlkonzentration, t die Zeit, β der Partikelkollisionskoeffizient und α_D die Diffusionsdepositionsrate nach Fuchs (s. Gleichung (2.58)). Zuerst wurde die Partikelagglomeration in der reinen Gasphase beim Durchströmen verschieden langer Rohrstücke untersucht und die Messdaten mit dem Modell verglichen. Es wurde die Strömungsgeschwindigkeit des Gases, sowie der Rohrradius ($R_R = 3 \text{ mm}$) als charakteristische Größe für die Partikeldeposition eingesetzt. Weiterhin wurden die aus der Charakterisierung der Kohlenstoff-Partikeln erhaltenen Größen (D_f fraktale Dimension, x_{pp} Primärpartikeldurch-

messer, N_{pp} Anzahl der Primärpartikeln im Agglomerat) verwendet. In diesem System zeigt sich, dass die Anzahlkonzentration der Partikeln aufgrund zweier Einflüsse abnimmt (s. Abbildung 4.16). Einerseits agglomerieren die Partikeln von ihrer Ausgangsgröße $x_p = 60$ nm bei einer Verweilzeit von 15 s auf $x_p = 75$ nm. Andererseits findet ebenfalls substantielle Partikeldeposition an den Schlauchwänden statt. Abbildung 4.17 zeigt die gemessene Abnahme der Partikelanzahlkonzentration in den Blasen für das Polymer PVP K25. Dabei ist berücksichtigt, dass der Partikeltransport aus den Mikrobläschen sehr schnell verläuft und damit die Anzahlkonzentration der Partikeln zu Beginn deutlich herabgesetzt wird. Der weitere Verlauf zeigt, dass die Partikeldeposition aufgrund von Diffusion an die Phasengrenzflächen den entscheidenden Beitrag zur Abnahme der Aerosolkonzentration bei diesen moderaten Konzentrationen liefert, wohingegen ein Einfluss der Agglomeration nicht beobachtbar ist.

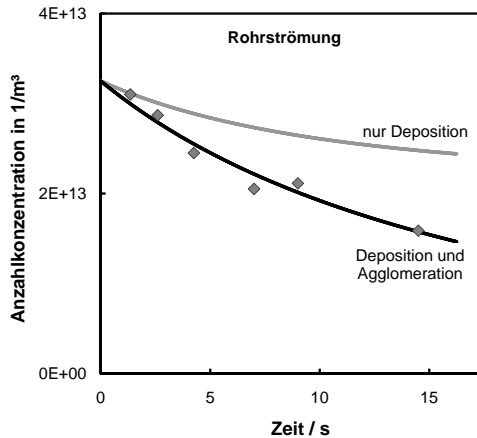


Abbildung 4.16: Entwicklung der Anzahlkonzentration mit der Zeit in Rohren mit Radius $R_R = 3$ mm

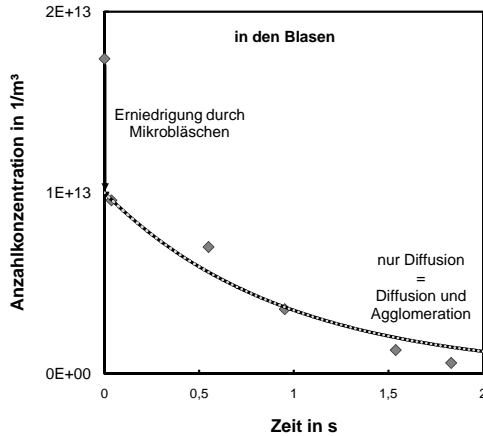


Abbildung 4.17: Entwicklung der Anzahlkonzentration mit der Zeit in den Blasen der PVP K25-Lösung

4.6 Versuche an der RESSAS-Anlage

Bei den gemeinsamen Untersuchungen mit den Projektpartnern an der RESSAS-Anlage am Institut für Kältetechnik und technische Thermodynamik der Universität Karlsruhe (TH) wurde die zeitliche Entwicklung der Aerosolkonzentration nach der Expansionskammer mittels SMPS und Filtermessung an einem Abgasteilstrom gemessen. Dabei zeigte sich, dass die Aerosolkonzentration bei Entspannung der überkritischen Lösung in die Gasphase in den ersten 30 Minuten des Betriebes exponentiell abfiel und danach weiterhin gleichmäßig linear abfallend verlief, s. Abbildung 4.18.

Dieser Anfahreffekt beruht darauf, dass der Extraktor vor Versuchsbeginn bereits unter Druck steht und sich aufgrund der längeren Verweildauer des überkritischen CO_2 mehr Wirkstoff im CO_2 löst als beim späteren, kontinuierlichen Durchströmen des Extraktors. Somit ergibt sich beim Öffnen des Extraktors eine im Vergleich zum kontinuierlichen Betrieb erhöhte Wirkstoffkonzentration. Diese ist jedoch von den vorherrschenden Parametern, wie dem Druck, der Temperatur und der Verweildauer des CO_2 im Extraktor, sprich der Standzeit der Anlage, abhängig.

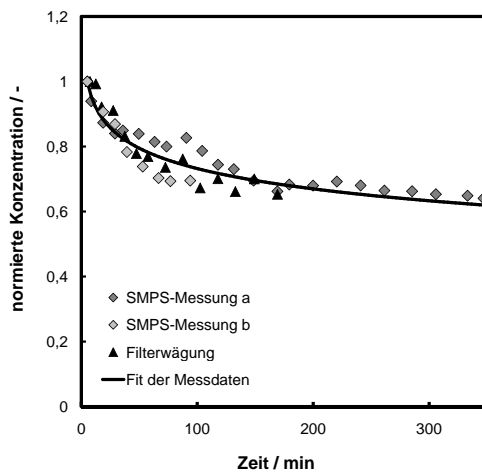


Abbildung 4.18: Entwicklung der Naproxenkonzentration (normiert auf die jeweilige Ausgangskonzentration, s. Anhang A.4) in der Gasphase nach der Expansionskammer

Für die Bilanzierung der Naproxenströme in der RESSAS-Anlage wurde die Partikelmasse im Aerosol und die Masse in der Suspension mit dem Verbrauch an Naproxen aus dem Extraktor verglichen (s. Tabelle 4.5).

Tabelle 4.5: Massenbilanz für Versuche mit Naproxen und dem Polymer PVP K25 (zwei Einzelversuche) und Wasser bei 50 ml Flüssigkeitsvolumen

Tensid	$\dot{m}_{\text{Abgas,F}}$ /mg/h	$\dot{m}_{\text{Susp,HPLC}}$ /mg/h	\dot{m}_{Ges} /mg/h	E /%	$\dot{m}_{\text{Verbr,Extr}}$ /mg/h	$^a)$ /%
PVP K25	1,9	41,1	43,0	95,6	42,4	1,4
PVP K25	1,3	31,2	32,5	96,2	31,1	4,3
Wasser	2,2	7,3	9,5	76,8		

$^a) \Delta_{\text{Ges-Verbr,Extr}}$

Die Massenströme im Aerosol und in der Suspension wurden bei den 0,4 wt% PVP K25-Versuchen mit einer Reproduzierbarkeit von $\pm 5\%$ gemessen. Aus den Mengen an verbrauchtem und in der Suspension aufgefangenem Naproxen ist ersichtlich, dass bereits bei einem Flüssigkeitsvolumen von 50 ml eine nahezu vollständige Abscheidung in der PVP K25-Suspension erfolgt. Der aus den im Aerosol und in der Suspension bestimmten Massen berechnete Gesamtabseidegrad von Naproxen beträgt etwa 96 %. In Wasser ergibt sich ein niedrigerer Gesamtabseidegrad von ungefähr 77 %. Die recht hohen Werte der Gesamtabseidegrade zeigen einen effektiven Partikeltransport aus den Blasen in die Suspension bei der RESSAS-Anlage.

Im Vergleich mit den erzielten Gesamtabseidegraden an der Modellblasenkammer sind die Gesamtabseidegrade des RESSAS-Prozesses bereits bei geringen Füllständen deutlich höher. Abbildung 4.19 (s. nächste Seite) zeigt ein Foto der in der RESSAS-Säule gebildeten Blasen. Es ist zu erkennen, dass sehr unterschiedlich große Blasen entstehen, deren Durchmesser mehrere Zentimeter sein können. Die Strömung ist hoch turbulent, so dass die Verweilzeiten der Blasen stark differieren können. Das rechte Foto der Blasen zeigt diese, wie sie bei den gemeinsamen Experimenten vorlagen. Unter dem Foto ist schematisch die Position der Düse zur Bodenplatte der Blaskammer skizziert. Die Düse mündet in eine Verjüngung mit einer Länge von circa 46 mm und einem Durchmesser von 6,35 mm. Die anschließende Erweiterung des Durchmessers auf 40 mm ist der Übergang in die Blaskammer, welche einen Durchmesser von 50 mm hat. Wird die Düse ohne verjüngenden Anteil eingeschraubt, wie

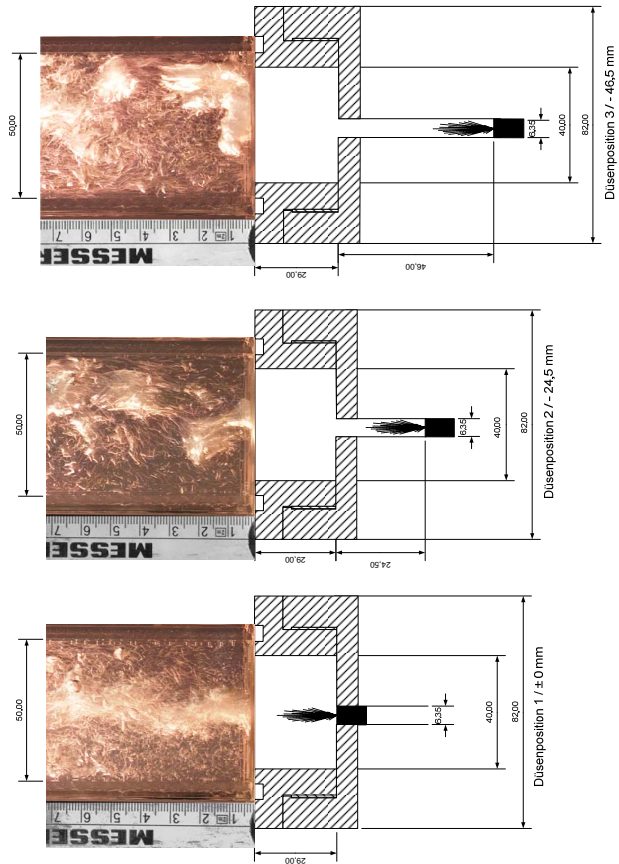


Abbildung 4.19: Fotos der beim RESSAS-Prozess entstehenden Blasen am Einlass in die Expansionskammer in demineralisiertem Wasser in Abhängigkeit der Düsenposition [15]

links zu sehen, bildet sich ein Gasstrahl mit engerer Blasengrößenverteilung und recht gerader Aufstiegsbahn, ähnlich dem in der Modellblasenkammer. Dies führt zu einer erhöhten Vergleichbarkeit der beiden Anlagen. Zudem führt die höhere Düsenposition zu einem kompakteren, kleinblasigen Schaum in dem die Phasengrenzfläche erhöht ist.

Experimente mit verschiedenen Düsenpositionen und Naproxen in PVP K25 zeigten, dass die Gesamtabscheidungsgrade in jedem Fall sehr hoch (etwa 95wt%) sind und die Partikelgrößenverteilung nahezu unverändert bleibt [15].

Zur Untersuchung des Einflusses der Blasenverweilzeit in der Expansionskammer der RESSAS-Anlage wurden Versuche mit dem Modellwirkstoff Naproxen und dem Polymer PVP K25 bei drei verschiedenen Flüssigkeitsvolumen (50 ml, 100 ml und 150 ml) durchgeführt und ein Teilstrom des Aerosolabgases gefiltert, sowie die Aerosolmasse aus SMPS-Messungen bestimmt (s. Tabelle 4.6 – es wurden jeweils Mittelwerte aus mehreren Versuchen gebildet). Die Versuchsdauer bei größeren Flüssigkeitsvolumen wurden um den Faktor der Volumenänderung anteilmäßig verlängert, um vergleichbare Endkonzentrationen in der Suspension zu erhalten.

Tabelle 4.6: Veränderung der Naproxenmenge in Abgas und Suspension mit dem Flüssigkeitsvolumen der PVP K25-Lösung (Werte je aus mehreren Versuchen gemittelt)

Flüssigkeitsvolumen /ml	\dot{m}_F /mg/h	\dot{m}_{SMPS} /mg/h	$\dot{m}_{Sus,HPLC}$ /mg/h
50	1,96	3,82	45,6
100	1,76	3,37	39,2
150	1,66	3,08	33,2

Die Partikelmasse im Aerosol nahm mit zunehmender Füllhöhe sowohl bei der Filtermessung als auch bei der SMPS-Messung ab, wobei die aus den SMPS-Messungen berechnete Massenkonzentration die Filterergebnisse konstant um den Faktor zwei überschätzt. Aus REM-Aufnahmen des Projektpartners [15] war ersichtlich, dass ein Großteil der Naproxenpartikeln relativ stark von der Kugelform abweicht und typischerweise stäbchenförmige Strukturen mit einem Formfaktor von etwa 2,3 aufweist, s. Abbildung 4.20. Daher dürfte die bei der Umrechnung aus der mobilitätsbasierten Anzahldichteverteilung erhaltene Massenkonzentration unter Verwendung der Feststoffdichte von Naproxen zur beobachteten Überschätzung der Massenkonzentrationen geführt haben.

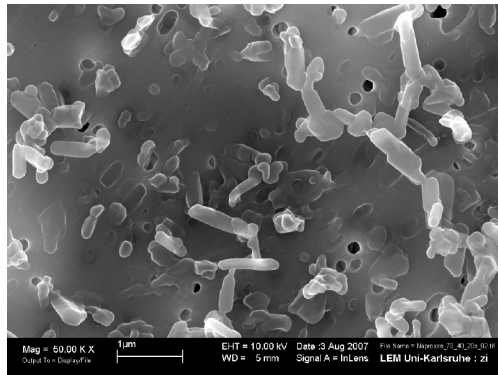


Abbildung 4.20: REM-Aufnahme der mittels RESSAS-Verfahren hergestellten Naproxen-Partikeln [15]

Die Messungen der Naproxenkonzentrationen in der Suspension des Projektpartners zeigen den gleichen abnehmenden Verlauf der Naproxenmasse bei zunehmendem Flüssigkeitsvolumen. Dies ist in der abnehmenden Eingangskonzentration an Naproxen in die Expansionskammer aufgrund der Abnahme des Naproxengehaltes im Extraktor durch die längeren Versuchslaufzeiten bei den größeren Flüssigkeitsvolumen begründet, s. Abbildung 4.18.

Untersuchungen zum Einfluss einer unbehandelten Schaumschicht auf die Partikelgrößenverteilung zeigten bei dem Wirkstoff Phytosterol in Tween[®] 80-Lösungen, dass breitere bis bimodale Größenverteilungen entstehen. Im Vergleich mit dem Modellsystem, bei dem für das Stoffsystem Kohlenstoff-Partikeln/Tween[®] 80-Lösung keine Veränderung der Partikelgrößenverteilung gemessen wurde, scheint die Schaumschicht einen stoffspezifischen Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung zu haben.

Insgesamt zeigten die mit dem Projektpartner gemeinsam durchgeführten Experimente an der RESSAS-Anlage, dass zur Erhöhung der Vergleichbarkeit des Modellsystems mit dem RESSAS-Prozess, beide Versuchsdurchführungen weiter aufeinander abgestimmt werden können. Beim Modellsystem ist die Erhöhung der Partikelkonzentration zur Erfassung der Agglomerationskinetik erstrebenswert. Zudem würde die Erhöhung des Gasvolumenstroms zu einer Annäherung an die Blasenbildungs- und Aufstiegsprozesse in der RESSAS-Anlage (Düsenposition ohne Verjüngung) führen. Um den Abscheidegrad an der RESSAS-Anlage mit dem am Modellsystem erprobten Depositionsmodell

nach Fuchs zu ermitteln, ist dabei die Bestimmung der Blasengrößenverteilung und die Aufstiegs geschwindigkeit, bzw. die Relativgeschwindigkeit zwischen der Gas- und der Flüssigphase erforderlich.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassend zeigte sich, dass der experimentell ermittelte Gesamtab-scheidegrad in der Flüssigkeit der Modellblasenkammer durch ein einfaches Depositionsmodell nach FUCHS beschrieben werden kann, wenn die Relativgeschwindigkeit zwischen der Gasphase und der Flüssigkeit berücksichtigt wird. Der Effekt der Blasenverweilzeit in der Suspension sowie der Partikelgröße und -konzentration auf den Gesamtab-scheidegrad in der Modellblasenkammer wird durch das Abscheidemodell gut erfasst. Insgesamt zeigten alle Tenside und das demineralisierte Wasser gute Gesamtab-scheidegrade. Eine Ausnahme bildete das Tensid Lutrol[®] F68, bei dem die Gesamtab-scheidegrade selbst bei langen Verweilzeiten unter 5 wt% lagen. Dies scheint in einer reduzierten internen Zirkulation in den Gasblasen zu liegen. Warum diese stärker herabgesetzt ist als bei den anderen Tensiden ist noch ungeklärt.

Der Gesamtab-scheidegrad kann durch die Reduzierung des Blasendurchmessers signifikant erhöht werden, wie insbesondere für sehr kleine Blasen in den Polymer-Lösungen (PVP K25 und K90) zu beobachten ist.

Einige Stabilisatoren bilden eine Schaumschicht aus, in der aufgrund der langen Verweilzeit eine effiziente Partikelabscheidung stattfindet. Durch Rückflussprozesse gelangen die dort abgeschiedenen Partikeln zurück in die Suspension, wie in Separationsexperimenten von Flüssigkeit und Schaum gezeigt wurde. Durch die Erhöhung des Abscheidegrades können die Versuchszeiten etwa halbiert werden. Ein signifikanter Einfluss einer unbehandelten Schaumschicht auf die Partikelgrößenverteilung in der Suspension wurde für den Modellfeststoff Kohlenstoff nicht festgestellt.

Die Benetzungskinetik eines Partikels wurde durch ein Modell beschrieben, das die Adhäsionsbenetzung der Partikeln und die daraus resultierende, entgegengesetzt wirkende Reibungskraft sowie die Anfangskinetik der Partikeln beim Eintauchen in die Flüssigkeit berücksichtigt. Für einen oberen Grenzwert der Eintauchzeiten wurde die mittlere Geschwindigkeit der Partikeln zu Beginn des Eintauchvorgangs zu Null gesetzt. Die resultierenden Eintauchzeiten der Partikeln betragen bei allen Tensiden wenige Nanosekunden. Die Auftreffrate der Partikeln bestimmt demzufolge den Abscheidegrad.

Untersuchungen zum Übergang von Partikelschichten mittels BREWSTER-Winkel-Messungen zeigten, dass die Transferkinetik von der Partikelkonzentration beeinflusst wird. Nur bei einigen Tensiden (SDS und Tween[®] 80) erfolgt der Übergang der Partikelschicht in die Flüssigkeit in relativ kurzer Zeit. Bei Polymer-Stabilisatoren (PVP K25, PVP K90 und Lutrol[®] F68) bildet sich ein Partikelfilm aufgrund der Adhäsions- und Kapillarkräfte der Partikeln untereinander, der erst bei einer eingebrachten Störung auf die Oberfläche partiell übergeht.

Als Grundlage zur Beschreibung der Partikeltransportprozesse in der Gasphase wurde das Modell von KRUIS, das die Partikelagglomeration und die daraus resultierende Abnahme der Anzahlkonzentration der Partikeln mit der Zeit wiedergibt, um einen Depositionsterm für die Partikelabscheidung an der Grenzfläche gas/flüssig nach FUCHS erweitert. Bei den erzielten moderaten Anzahlkonzentrationen konnte die korrekte Erfassung der Agglomerationskinetik soweit nur für längere Verweilzeiten in Agglomerationsrohren bestätigt werden. Die Verweilzeiten in der Blaskammer sind bei den vorliegenden Konzentrationen zu kurz, um Agglomerationseffekte zu beobachten.

Bei den Versuchen an der RESSAS-Anlage wurden im Vergleich mit der Modellblasenkammer hohe Abscheidegrade gemessen. Die beim RESSAS-Prozess entstehenden Blasen besitzen breite Größenverteilungen sowie einen hohen Anteil an kleinen Blasen. Dieser führt zu hohen Abscheidegraden, wie an der Modellblasenkammer gezeigt wurde. Zudem wurden große Unterschiede in der Partikelgrößenverteilung der stabilisierten Partikeln gemessen. Die im Vergleich mit der Modellblasenkammer deutlich ausgeprägtere Schumschicht erzeugt eine bimodale Größenverteilung der Partikeln. Dies wird durch die Wechselwirkung der Tenside mit den Wirkstoff-Partikeln bedingt sein. Um das Abscheidemodell der Blaskammer auf die RESSAS-Anlage zu übertragen ist es notwendig, die Blasengrößenverteilungen zu bestimmen.

Im Hinblick auf ein tieferes Verständnis der Vorgänge beim Transfer von Nanopartikeln aus der Gasphase in eine Suspension gilt es vor allem die Wechselwirkung der Partikeln mit den Tensiden an der Flüssigkeitsgrenzfläche genauer zu untersuchen. In diesem Zusammenhang ist auch die Frage nach strukturellen Veränderungen der Nanopartikeln beim Übergang in die Flüssigkeit zu stellen. So ist etwa unklar, ob Nanopartikelagglomerate beim Übergang desagglomerieren oder bei ungeeigneten Stabilisatoren aufgrund längerer Verweilzeit an der Grenzfläche sogar weiter agglomerieren.

Im Hinblick auf die technische Realisierung des Prozesses bietet vor allem die Kontrolle der Blasengröße ein großes Optimierungspotenzial. Angesichts der bereits erzielten hohen Abscheideeffizienz stellen Blasensäulen für den Über-

gang von Nanopartikeln aus der Gasphase in eine Flüssigkeit sowohl bei der Gasreinigung als auch in der Produktgewinnung und Handhabung eine interessante Alternative zu gängigen Methoden dar. Gerade bei kontinuierlicher Abscheidung von Nanopartikeln aus der Gasphase werden die Probleme der Abreinigung, wie sie bei Oberflächenfiltern und Elektroabscheidern für Nanopulver bestehen, in Blasensäulen umgangen, wobei durch die eingesetzten Tenside eine gleichzeitige Stabilisierung der Partikeln möglich ist.

A Anhang

A.1 Ladungsverteilung auf Aerosolpartikeln

Eine radioaktive Quelle erzeugt auf einem Partikelkollektiv in Abhängigkeit der Partikelgröße eine gleichmäßige Ladungsverteilung. Dadurch wird ein stark geladenes Aerosol neutralisiert und ein kaum geladenes Aerosol mit Ladungen versehen. In Abhängigkeit der Partikelgröße tragen die Partikel dann keine, eine positive oder negative, bzw. mehrere positive bzw. negative Ladungen [107]. Die hier verwendete radioaktive Quelle ist eine ^{85}Kr -Quelle der Firma TSI Incorporated (Model 3077 Aerosol Neutralizer). Die durch sie erzeugte Ladungsverteilung auf den Partikeln in Abhängigkeit ihrer Größe ist in Tabelle A.1 aufgelistet.

A.2 Partikelherstellung

Die Herstellung der Kohlenstoff-Partikeln für die Versuche an der Blaskammer erfolgt mit erodierenden Verfahren. Zuerst wurde ein klassischer Funkengenerator verwendet. Bei diesem stehen die beiden planaren Elektroden im Abstand einiger Zehntel Millimeter frontal voreinander, s. Abbildung A.1 links. Zur Erzeugung reiner Kohlenstoff-Partikeln werden zwei Graphitelektroden eingesetzt. Eine Elektrode wird mit einem Hochspannungskondensator verbunden, während die andere Elektrode geerdet ist. Das Anlegen der Hochspannung bewirkt eine Potentialdifferenz zwischen den Elektroden und das zwischen ihnen befindliche Gas, N_2 , wird ionisiert. Die Ionen werden in Richtung der ausgeprägten Feldstärke beschleunigt, bei ausreichender Spannung (Durchbruchspannung) kommt es zu einem Funkenüberschlag, d. h. zu einem Ionenstrom zwischen den Elektroden, der die unmittelbare Gasumgebung im Nebeneffekt zum Leuchten anregt. Die kinetische Energie der Ionen bewirkt beim Aufprall ein Herauslösen von Elektrodenmaterial. Die erhitzten Ionen, der Hitze erzeugende Aufprall auf die Elektrodenoberfläche und der in die Elektrode abfließende elektrische Strom (abgegebener Elektronen) erhitzen dabei das Elektrodenmaterial über seinen Schmelzpunkt hinaus. Die resultierenden Partikeln sind hier überwiegend sphärisch und agglomerieren aufgrund

Tabelle A.1: Prozentualer Anteil der Ladungen auf den Partikeln nach Passieren der radioaktiven Quelle ^{85}Kr der Firma TSI Incorporated (Model 3077 Aerosol Neutralizer) [98]

$d_p/\mu\text{m}$	$N_p = -6$	-5	-4	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4	+5	+6
0,01						5,14	90,75	4,11					
0,02					0,02	10,96	80,57	8,64	0,01				
0,04					0,54	19,5	64,79	14,86	0,31				
0,06				0,02	1,92	24,32	54,13	18,51	1,09	0,01			
0,08				0,11	3,73	26,81	46,75	20,46	2,1	0,05			
0,10				0,37	5,63	27,31	42,28	20,91	3,30	0,17			
0,20				3,40	12,38	25,49	29,66	19,51	7,26	1,53	0,18	0,01	
0,40			0,53	8,54	15,24	20,46	20,65	15,66	8,93	3,83	1,24	0,03	0,05
0,60	0,27	1,14	3,60	6,19	10,53	14,82	17,25	16,60	13,20	8,69	4,73	2,13	0,79
0,80	1,21	3,00	6,19	10,53	14,82	17,25	16,60	13,20	8,69	4,73	2,13	0,79	0,24
1,00	2,42	4,64	7,71	11,12	13,90	15,06	14,15	11,53	8,15	4,99	2,65	1,22	0,49
	3,56	5,84	8,53	11,13	12,96	13,45	12,46	10,30	7,59	5,00	2,93	1,54	0,92

der hohen Konzentrationen zu größeren Agglomeraten. Bei dem klassischen Funkengenerator kann durch Minimierung der Prozesskammer (Verringerung des Totvolumens) die Verweilzeit der gebildeten Partikeln im Generator verkürzt werden, allerdings ist es nicht möglich den gesamten Trägergasstrom durch die Entladezone der Funken zwischen den Elektroden zu leiten. Die mit dem klassischen Funkengenerator erzeugten Primärpartikeln haben, wie in Abschnitt 3.5.3 gezeigt, Durchmesser von etwa $x_{pp} = 14 \text{ nm}$ und die aus ihnen entstehenden Agglomerate haben Durchmesser von etwa $x_p = 115 \text{ nm}$ bei Partikelkonzentrationen von etwa $N = 6 \cdot 10^6/\text{cm}^3$ bis $3 \cdot 10^7/\text{cm}^3$.

Um eine raschere Verdünnung der in der Entladezone des Funkens zwischen den Elektroden entstehenden Partikeln zu erreichen, wurde der klassische Funkengenerator modifiziert, s. Abbildung A.1 Mitte. Neben der Änderung der Elektrodenform (abgerundet) kam eine Metallelektrode auf der Erdungsseite zur Verwendung. Dadurch wird es möglich, diese Elektrode wie einen Trichter zu formen, in den die Hochspannungselektrode aus Graphit eingeführt werden kann. So wird erreicht, dass der gesamte Trägergasstrom, N_2 , durch die Entladezone geleitet wird. Es entsteht eine raschere Verdünnung der Partikeln. Die Primärpartikelgröße wird dabei kaum verändert ($x_{pp} = 12 \text{ nm}$). Allerdings ist es möglich die Agglomeratgröße auf etwa $x_p = 50 \text{ nm}$ zu verringern und etwas höhere Partikelkonzentrationen ($N = 10^7/\text{cm}^3$ bis $9 \cdot 10^7/\text{cm}^3$) zu erzeugen, s. Abschnitt 3.5.3. Ein weiterer Vorteil dieser Anordnung ist, dass der Abstand zwischen Funkengenerator und Modellblasenkammer aufgrund verbesserter Anschlüsse verkürzt werden kann, wodurch die Verweilzeit der Partikeln in der Gasphase bis zum Eintrag in die wässrige Phase verringert wird.

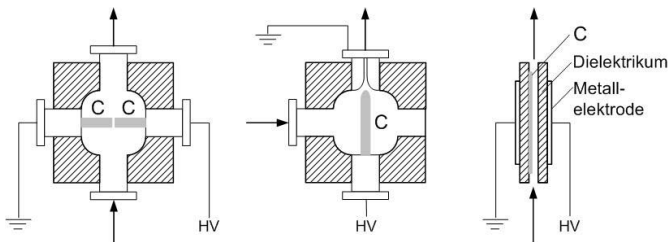


Abbildung A.1: schematische Darstellung eines klassischen und modifizierten Funkengenerators sowie eines modifizierten dielektrischen Barriere Entladungsgenerators (C: Kohlenstoffelektrode)

Zur weiteren Reduktion der Partikelgröße und der Erhöhung der Partikelanzahlkonzentration wurde zudem ein modifizierter, dielektrischer Barriere Entladungsgenerator eingesetzt. Dieser ist in Plattenbauweise aufgebaut und befindet sich in einem Gehäuse. Jede planare Elektrode besteht aus einer Kombination aus Kupfer und Aluminiumoxid, s. Abbildung A.1 rechts. Zwischen diesen Elektrodenpaaren wurde erstmals in unseren Versuchen auf einer Elektrodenseite eine Graphitschicht aufgetragen. Durch Anlegen eines Hochspannungswechselfeldes wird diese Schicht kontinuierlich abgetragen. Der Wirkungsprozess ist vergleichbar mit dem Funkengeneratoreffekt, hier aber bei einer planaren, großflächigen Ausdehnung mit geringerer Wärmeentwicklung. Die Primärpartikeln aus Kohlenstoff haben Durchmesser von etwa $x_{pp} = 18 \text{ nm}$, s. Abschnitt 3.5.3, und sind somit größer als die Primärpartikeln aus den Funkengeneratoren. Es ist jedoch möglich, diese Primärpartikeln nahezu nicht agglomeriert in die Modellblasenkammer einzuleiten und somit die Partikelgröße der aus der Gasphase in die wässrige Phase übergehenden Partikeln zu reduzieren. Zudem können höhere Partikelkonzentrationen ($N = 10^7/\text{cm}^3$ bis $4 \cdot 10^7/\text{cm}^3$) erzielt werden.

A.3 Brewster-Winkel-Effekt

Zur Erläuterung des BREWSTER-Winkel-Prinzips wird die Grenzfläche zwischen einem Gas und Wasser mit den Brechungsindizes n_g und n_w betrachtet. Fällt ein linear polarisiertes Licht aus der Gasphase auf die Grenzfläche, so wird ein Teil des Lichtes an der Oberfläche reflektiert, wobei der Reflektionswinkel α gleich dem Einfallswinkel des Lichtes α ist. Der nichtreflektierte Teil des Lichtes wird in das Wasser gebrochen, wobei sich der Brechungswinkel β bei bekanntem Einfallswinkel nach dem SNELLIUSSchen Brechungsgesetz aus dem Verhältnis der Brechungsindizes (n_g im Gas und n_w im Wasser) ergibt [23]:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_w}{n_g} \quad (\text{A.1})$$

Zur näheren Betrachtung des BREWSTER-Winkel-Phänomens ist es notwendig sich die Lichtwelle genauer zu verdeutlichen. Betrachtet man Licht als eine transversale, elektromagnetische Welle, so versteht man darunter die Ausbreitung eines schwingenden elektrischen Feldes $\vec{e}(t)$ und eines hierzu senkrecht ausgeprägten magnetischen Feldes $\vec{h}(t)$. In Ausbreitungsrichtung des Lichtes befindet sich der Energieflussvektor \vec{P} . Um diesen oszilliert das elektrische und das magnetische Feld, s. Abbildung A.2.

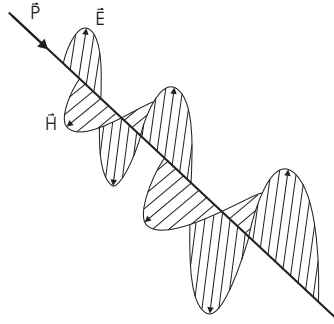


Abbildung A.2: Darstellung einer transversalen elektromagnetischen Welle mit \vec{P} dem Energieflussvektor, \vec{E} der Amplitude der elektrischen Feldstärke und \vec{H} der Amplitude der magnetischen Feldstärke

Um die Polarisationsseigenschaften zu beschreiben, reicht z. B. die Betrachtung der elektrischen Feldausbreitung. Das elektrische Feld lässt sich durch die elektrische Feldstärke $\vec{e}(t)$ beschreiben:

$$\vec{e}(t) = \vec{E} \sin(\omega t) \quad (\text{A.2})$$

mit \vec{E} der Amplitude der elektrischen Feldstärke und ω der Kreiszahl. Bei senkrechtem Einfall auf die Grenzfläche Luft/Wasser erfolgt keine Veränderung des Energieflusses. Die Größe der Energieflussvektoren \vec{P} ist jeweils proportional zur Wurzel aus der Dielektrizitätskonstanten ϵ des jeweiligen Mediums und dem Quadrat der Amplitude des elektrischen Feldes \vec{E} ist.

$$\vec{P}_g = \vec{P}_w \quad (\text{A.3})$$

$$\sqrt{\epsilon_g} E_g^2 = \sqrt{\epsilon_w} E_w^2 \quad (\text{A.4})$$

Trifft der Lichtstrahl unter einem Winkel auf die Grenzfläche so wird der Lichtstrahl teilweise an der Oberfläche reflektiert und teilweise in die Flüssigkeit gebrochen. Die Aufteilung des Lichtstrahls ist vom Einfallswinkel abhängig. Und zusätzlich hängt die Reflexion auch von der Polarisierung des Lichtes ab. Ein Lichtstrahl, dessen elektrisches Feld parallel zur Einfallsebene des Lichtes polarisiert ist, besitzt einen anderen Reflexionsgrad als ein Lichtstrahl, dessen elektrisches Feld senkrecht zur Einfallsebene polarisiert ist. Ein Lichtstrahl mit

parallel zur Einstrahlebene polarisiertem elektrischen Feld ist in Abbildung A.3 dargestellt.

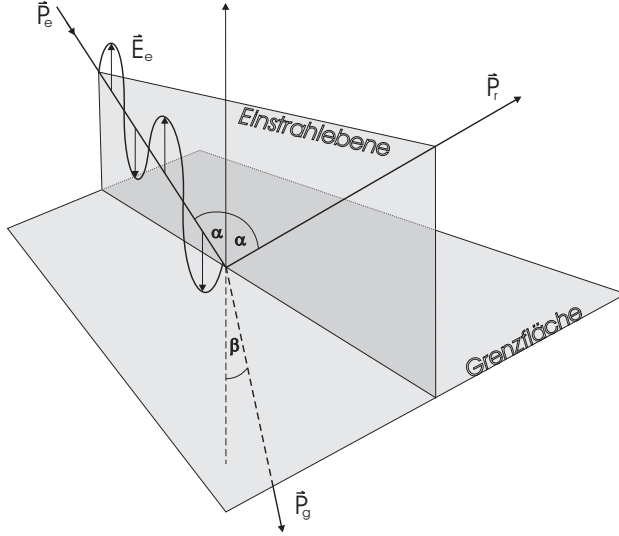


Abbildung A.3: Einfallender Lichtstrahl mit parallel zur Einstrahlebene polarisiertem elektrischen Feld, reflektierter und gebrochener Strahl; \vec{P}_{ein} : Energieflussvektor des einfallenden Strahls, \vec{P}_{refl} : Energieflussvektor des reflektierten Strahls, \vec{P}_{gebr} : Energieflussvektor des gebrochenen Strahls, E_{ein} : Amplitude des elektrischen Feldes des einfallenden Strahls, N : Normalenvektor, α : Winkel des einfallenden und reflektierten Strahls, β : Winkel des gebrochenen Strahls

In dem betrachteten Fall ergibt sich der Energiefluss durch die Grenzfläche zu:

$$\vec{P}_{\text{ein}} \cos \alpha - \vec{P}_{\text{refl}} \cos \alpha = \vec{P}_{\text{gebr}} \cos \beta \quad (\text{A.5})$$

bzw.

$$\sqrt{\epsilon_g} \left(E_{\text{ein}}^2 - E_{\text{refl}}^2 \right) \cos \alpha = \sqrt{\epsilon_w} E_{\text{gebr}}^2 \cos \beta \quad (\text{A.6})$$

Für die Stetigkeitsbedingung an der Grenzfläche ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen den Amplituden der elektrischen Feldstärken des einfallenden, reflektierten und gebrochenen Strahls:

$$(E_{\text{ein}}^{\rightarrow} - E_{\text{refl}}^{\rightarrow}) \cos \alpha = E_{\text{gebr}}^{\rightarrow} \cos \beta \quad (\text{A.7})$$

Durch Umstellen der Gleichung (A.7) nach $E_{\text{gebr}}^{\rightarrow}$ und Einsetzen in Gleichung (A.6) folgt:

$$\sqrt{\epsilon_g} (E_{\text{ein}}^{\rightarrow} - E_{\text{refl}}^{\rightarrow}) = \sqrt{\epsilon_w} E_{\text{gebr}}^{\rightarrow} \quad (\text{A.8})$$

Mit dem SNELLIUSSchem Brechungsgesetz (Gleichung (A.1)) und der MAXWELL-Gleichung $n = \sqrt{\epsilon}$ [4] ergibt sich:

$$(E_{\text{ein}}^{\rightarrow} - E_{\text{refl}}^{\rightarrow}) \frac{\sin \beta}{\sin \alpha} = E_{\text{gebr}}^{\rightarrow} \quad (\text{A.9})$$

Bzw. durch Einsetzen von Gleichung (A.7) und Umstellen:

$$E_{\text{refl}}^{\rightarrow} = E_{\text{ein}}^{\rightarrow} \begin{pmatrix} \cos \beta \sin \beta - \cos \alpha \sin \alpha \\ \cos \alpha \sin \alpha - \cos \beta \sin \beta \end{pmatrix} \quad (\text{A.10})$$

Anhand trigonometrischer Umformungen lässt sich dies vereinfachen zu:

$$E_{\text{refl}}^{\rightarrow} = -E_{\text{ein}}^{\rightarrow} \begin{pmatrix} \tan(\alpha - \beta) \\ \tan(\alpha + \beta) \end{pmatrix} \quad (\text{A.11})$$

Aus dieser Beziehung ergibt sich für $\alpha + \beta = 90^\circ$ der Reflexionsvektor $E_{\text{refl}}^{\rightarrow} = 0$. Der einfallende Lichtstrahl wird vollständig in die Flüssigkeit gebrochen. Dieser Grenzfall ergibt sich nur beim parallel zur Einfallsebene polarisiertem Licht. Die Winkelparameter hierfür ergeben sich indirekt aus den Brechungsindizes:

$$\frac{n_w}{n_g} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{\sin \alpha}{\sin \alpha - 90^\circ} = \frac{\sin \alpha}{\cos \alpha} = \tan \alpha \quad (\text{A.12})$$

$$\alpha = \arctan \frac{n_w}{n_g} \quad (\text{A.13})$$

Somit kann für ein System von zwei Medien mit bekannten Brechungsindizes der Einfallswinkel berechnet werden, bei dem das einfallende Licht vollständig in das andere Medium gebrochen wird. Experimentell wies BEWSTER dieses Phänomen bereits 1815 nach [18], weshalb dieser Winkel auch BREWSTER-

Winkel genannt wird. Für das hier verwendete System Luft/Wasser ergibt sich mit den Brechungsindizes $n_g = 1$ und $n_w = 1,332$ ein BREWSTER-Winkel von $\alpha_B = 53,1^\circ$. Die ebenfalls verwendeten Tensidlösungen haben dem Wasser sehr ähnliche Brechungsindizes (s. Abschnitt 3.3.2), wodurch sich der BREWSTER-Winkel nur im Zehntelgrad-Bereich verändert.

A.4 Normierung der Naproxenkonzentration

Die zeitliche Entwicklung der Naproxenkonzentration in der Gasphase nach der Expansionskammer der RESSAS-Anlage wurde zum Einen durch Filterwägung und zum Anderen durch SMPS-Messungen erfasst. Um eine gute Vergleichbarkeit der beiden Messmethoden zu schaffen, wurden die gemessenen Werte auf ihre Anfangswerte bezogen:

$$\frac{m_i}{m_0}, \frac{N_i}{N_0} \quad (\text{A.14})$$

mit m_i der sich mit der Zeit ändernden Masse im Abgasstrom, m_0 der Masse zu Beginn der Messung, N_i der sich mit der Zeit ändernden Anzahlkonzentration im Abgasstrom und N_0 der Anzahlkonzentration zu Beginn der Messung.

Symbolverzeichnis

Konstanten

$C_{\text{Kapillare}}$	Konstante der Kapillaren
g	Erdbeschleunigung = $9,81 \text{ m/s}^2$
π	Kreiszahl = $3,141\,59$
R	universelle Gaskonstante = $8,314 \text{ J}/(\text{mol K})$

Dimensionslose Kenngrößen

C_C	CUNNINGHAM-Korrektur
D_f	Fraktale Dimension eines Agglomerates
E_o	EÖTVÖS-Zahl
Fr	FROUDE-Zahl
Mo	MORTON-Zahl
Re	REYNOLDS-Zahl
We	WEBER-Zahl
We_{krit}	WEBER-Zahl für Phasenübergang

Griechische Buchstaben

α_D	Depositionskoeffizient aufgrund Diffusion	/s
α_S	Depositionskoeffizient aufgrund Sedimentation	/s
α_{therm}	Depositionskoeffizient	/s
α_I	Depositionskoeffizient aufgrund Trägheit	/s

Symbolverzeichnis

α_{exp}	experimentell bestimmter Depositionskoeffizient	/s
α_{tot}	Gesamt-Depositionskoeffizient	/s
β	Kollisionsfrequenzkoeffizient	
γ_{max}	maximale Belegungsdichte	mol/m ²
δ	Dicke des Volumengürtels am Blasenäquator	m
δ	Lamellen-Dicke	m
η	Dynamische Viskosität	Pa s
η_{g}	Dynamische Viskosität des Gases	Pa s
η_{l}	Dynamische Viskosität der Flüssigkeit	Pa s
κ_1	homogene Teil-Lösung des GLS	/s
κ_2	homogene Teil-Lösung des GLS	/s
λ	mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle	m
ν_{g}	kinematische Viskosität des Gases	m ² /s
ν_{l}	kinematische Viskosität des Fluids	m ² /s
ω	Winkel der Eintauchtiefe	°
Φ	abgeschiedene Partikel pro Zeiteinheit	/s
ρ	Dichte	kg/m ³
ρ_{eff}	effektive Partikeldichte	kg/m ³
ρ_{g}	Dichte des Gases	kg/m ³
ρ_{l}	Dichte des Fluids	kg/m ³
ρ_{p}	Partikeldichte	kg/m ³
ρ_{PVP}	Dichte einer PVP-Partikel	kg/m ³
ρ_{Tr}	Dichte eines Tropfens	kg/m ³
σ	Oberflächenspannung	N/m
σ_{gf}	Ober- / Grenzflächenspannung gasförmig/fest	N/m
σ_{gl}	Ober- / Grenzflächenspannung gas/flüssig	N/m
σ_{gl}	Ober- / Grenzflächenspannung gasförmig/flüssig	N/m
σ_{krit}	kritische Oberflächenspannung	N/m
σ_{lf}	Ober- / Grenzflächenspannung flüssig/fest	N/m
τ	Partikelrelaxationszeit	s

θ	Benetzungswinkel	°
θ	Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeitsoberfläche und Feststoffoberfläche	°

Lateinische Buchstaben

A	Größe aus Startbedingung	m
A	Oberfläche	m ²
A	Proportionalitätskonstante	
A_{ext}	Extinktionsoberfläche	m ²
B	Größe aus Startbedingung	m
c	Partikelkonzentration pro Volumeneinheit	/m ³
c_{aufg}	Partikelkonzentration des Aufgabeguts	/m ³
c_{CMC}	kritische Mizellbildungskonzentration	g/l
c_{fein}	Partikelkonzentration des Feinguts	/m ³
c_{grob}	Partikelkonzentration des Grobguts	/m ³
$c_{\text{p,u}}$	Partikelgeschwindigkeit einer Partikel mit Volumen u	m/s
$c_{\text{p,v}}$	Partikelgeschwindigkeit einer Partikel mit Volumen v	m/s
c_{T}	Tensidkonzentration	g/l
d_{Bl}	Blasendurchmesser	m
$d_{\text{Dü}}$	Düsen-Durchmesser	m
D_{p}	Diffusionskoeffizient einer Partikel	m ² /s
d_{Tr}	Durchmesser eines Tropfens	m
$D_{\text{p,u}}$	Diffusionskoeffizient einer Partikel mit Volumen u	m ² /s
$D_{\text{p,v}}$	Diffusionskoeffizient einer Partikel mit Volumen v	m ² /s
E	Gesamtabscheidegrad	-
E_{desorp}	Desorptionsenergie	J

Symbolverzeichnis

F_r	Resultierende Kraft	N
F_s	Kraft in Eintauchrichtung einer Partikel in eine Flüssigkeit	N
f_U	ergänzender Korrekturfaktor	
F_w	Reibungskraft	N
$g_{p,u}$	Übergangsparameter einer Partikel mit dem Volumen u	m
$g_{p,v}$	Übergangsparameter einer Partikel mit dem Volumen v	m
I	Intensität	
J	Stoffstrom	mol/s
j	Stoffstromdichte	mol s/m ²
$l_{p,u}$	mittlere freie Weglänge einer Partikel mit Volumen u	m
$l_{p,v}$	mittlere freie Weglänge einer Partikel mit Volumen v	m
\dot{m}_{Abgas}	Massenstrom Abgas	mg/h
\dot{m}_F	Massenstrom Abgas ermittelt durch Filterwägung	mg/h
\dot{m}_{ges}	gesamter Massenstrom	mg/h
\dot{m}_{SMPS}	Massenstrom Abgas ermittelt durch SMPS-Messungen	mg/h
$\dot{m}_{\text{Susp,HPLC}}$	Massenstrom Suspension ermittelt mit HPLC	mg/h
$\dot{m}_{\text{Verbr,Extr}}$	verbrauchte Masse ermittelt durch Extraktowägung	mg/h
M	Molmasse	g/mol
m_{aufg}	Masse des Aufgabeguts	kg
m_{fein}	Masse des Feinguts	kg
m_{grob}	Masse des Grobguts	kg
m_p	Partikelmasse	kg
m_{PVP}	Masse einer PVP-Partikel	kg

m_{Tr}	Masse eines Tropfens	kg
N	Partikelanzahl	
N_{pp}	Anzahl Primärpartikeln im Agglomerat	
n_{pp}	Anzahl der Primärpartikeln in einem Agglomerat	
N_0	Initiale Partikelanzahl	
N_{FTr}	Anzahl gebildeter Filmtropfen	
N_{STr}	Anzahl gebildeter Strahltröpfen	
p	Druck	bar
$p_{\text{Ü}}$	Überdruck	bar
p_{exp}	Vorexpressionsdruck	bar
q_{aufg}	Dichtevertelung des Aufgabeguts	/m ³
R	Senkenterm	
R_{Bl}	Blasenradius	m
r_{p}	Partikelradius	m
r_{pp}	Primärpartikelradius	m
r_{c}	Kollisionsradius einer Partikel	m
S	Leitfähigkeit	µS/cm
S	Quellenterm	
s	Weg	m
T	Temperatur	°C
T	Temperatur	K
T	Transmission	
T	Trenngrad	
t	Zeit	s
t_{exp}	Versuchsdauer	s
u	Volumen eines Agglomerates	m ³
U_{Platte}	Umfang der Wilhemy-Platte	m
δV	Volumengürtel am Blasenäquator	m ³
\dot{v}	zeitliche Änderung des Partikelvolumens	m ³ /s
\bar{v}	mittlere Auftreffgeschwindigkeit einer Partikel	m/s

Symbolverzeichnis

v	Volumen eines Agglomerates	m^3
v_{Bl}	Blasenaufstiegsgeschwindigkeit	m/s
$v_{\text{Dü}}$	Gasgeschwindigkeit in der Düse	m/s
v_{equ}	äquatoriale Zirkulationsgeschwindigkeit	m/s
$V_{\text{Pl,ein}}$	eingetauchtes Volumen der Wilhemy-Platte	m^3
V_{pp}	Volumen der Primärpartikeln	m^3
v_{pp}	Volumen einer Primärpartikel	m^3
V_{PVP}	Volumen einer PVP-Partikeln	m^3
v_{rel}	Relativgeschwindigkeit zwischen Gasphase und Flüssigkeit	m/s
v_{therm}	Thermische Geschwindigkeit	m/s
V_{Tr}	Volumen eines Tropfens	m^3
v_{Film}	Filmgeschwindigkeit	m/s
x_{p}	Partikeldurchmesser	m
x_{pp}	Durchmesser der Primärpartikeln	m
x_{PVP}	Durchmesser einer PVP-Partikeln	m
$\dot{\gamma}$	Geschwindigkeit einer Partikel mit dem Partikelvolumen v	m/s
\ddot{z}	Beschleunigung des Partikels entlang Eintauchrichtung	m/s
\dot{z}	Geschwindigkeit des Partikels entlang Eintauchrichtung	m/s
z	Skalare Länge der Eintauchtiefe	m

Literaturverzeichnis

- [1] B. Achenbach. „Untersuchung ultradünner Filme mit Hilfe der Brewster-Winkel-Mikroskopie“. Diss. Universität Essen, 2002.
- [2] G. Afeti und F. Resch. „From breaking waves to breaking bubbles: Production characteristics of the marine droplet aerosol“. In: *Trends in Geophys. Res.* 1 (1992), S. 113–125.
- [3] P. Alessi, A. Cortesi und I. Kikic. „Particle Production of Steroid Drugs Using Supercritical Fluid Processing“. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996), S. 4718–4726.
- [4] P. W. Atkins. *Physikalische Chemie*. VCH, 1998.
- [5] R. Aveyard u. a. „Contact angle in relation to the effects of solids on film and foam stability“. In: *J. Dispersion Science and Technology* 15.3 (1994), S. 251–271.
- [6] E. Avranas A. and Malasidou und I. Mandrazidou. „Adsorption of Cetyltrimethylbenzylammonium Chloride on Octane Emulsions Droplets: The Effect of the Presence of Tween 80“. In: *J. of Surfactants and Detergents* 3.1 (1998), S. 262–270.
- [7] Y. Bakhtakhi, S. Rohani und P. A. Charpentier. „Micromization of Phenanthrene Using the Gas Antisolvent Process. 1. Experimental Study and Use of FTIR“. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005), S. 7337–7344.
- [8] A. Bals. „Grundlagen der Blasenbildung an Einzelporen und Lochplatte“. In: *Chem.-Ing.-Tech.* 74.3 (2002), S. 337–344.
- [9] P. A. Baron und K. Willeke. *Aerosol Measurement: principles, techniques and applications*. Wiley Interscience NY, 2005.

- [10] B. P. Binks. „Particles as surfactants - similarities and differences“. In: *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 7.1 (2002), S. 21–41.
- [11] B. P. Binks und P. D. I. Fletcher. „Particles Adsorbed at the Oil/Water Interface: A Theoretical Comparison between Spheres of Uniform Wettability and Janus Particles“. In: *Langmuir* 17.16 (2001), S. 4708–4710.
- [12] B. P. Binks und S. O. Lumsdon. „Influence of Particle Wettability on the Type and Stability of Surfactant-Free Emulsions“. In: *Langmuir* 16 (2000), S. 8622–8631.
- [13] D. Bolten. Persönliche Mitteilung. Universität Karlsruhe (TH), Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik (ITTK). 2010.
- [14] D. Bolten und M. Türk. „Untersuchungen zur Stabilisierung von Naproxen in unterschiedlichen Schutzkolloidlösungen“. In: *Chemie Ingenieur Technik* 81.6 (2009), S. 817–823.
- [15] D. Bolten und M. Türk. Persönliche Mitteilung. Universität Karlsruhe (TH), Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik (ITTK). 2010.
- [16] N. J. Borra. „Nucleation and aerosol processing in atmospheric pressure electrical discharges: powders production, coatings and filtration“. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39 (2006), R19–R54.
- [17] H. Brauer. *Grundlagen der Einphasen- und Mehrphasenströmungen*. Verlag Sauerländer, 1971.
- [18] D. Brewster. „Phänomen“. In: *Philos. Trans. Roy. Soc. London* 105 (1815).
- [19] R. Clift, J. R. Grace und M. E. Weber. *Bubbles, Drops and Particles*. Academic Press, 1978.
- [20] E. Cunningham. „On the Velocity of Steady Fall of Spherical Particles through Fluid Medium“. In: *Proc. R. Soc. Lond. A* 83 (1910), S. 357–365.

- [21] C. N. Davies. „Definitive equations for the fluid resistance of spheres“. In: *Proc. Phys. Soc. London* 57.4 (1945), S. 259–267.
- [22] N.D. Denkov u. a. „Role of Oil Spreading for the Efficiency of Mixed Oil-Solid Antifoams“. In: *Langmuir* 18 (2002), S. 5810–5817.
- [23] P. Dobrinski, G. Krakau und A. Vogel. *Physik für Ingenieure*. B. G. Teubner Stuttgart, 1976.
- [24] P. C. Duineveld. „The rise velocity and shape of bubbles in pure water at high Reynolds number“. In: *J. Fluid Mech.* 292 (1995), S. 325–332.
- [25] L. S. Fan und K. Tsuchiya. *Bubble Wake Dynamics in Liquids and Liquid-Solid Suspensions*. Butterworth-Heinemann, 1990.
- [26] S. K. Friedlander. *Smoke, Dust, and Haze*. Oxford University Press, New York Oxford, 2000.
- [27] N. A. Fuchs. *The Mechanics of Aerosols*. Pergamon Press Ltd, 1964.
- [28] B. Fussnegger. „Poloxamers (1)“. In: *BASF ExAct* 3 (1999), S. 5–6.
- [29] G. Gabrielli, F. Cantale und G. G. T. Guarini. „Adsorption of amphiphilic mixtures and stabilization of suspensions of hydrophobic solids in water“. In: *Colloids and Surfaces* 119 (1996), S. 163–174.
- [30] L. Galet, S. Patry und J. Dodds. „Determination of the wettability of powders by the Washburn capillary rise method with bed preparation by a centrifugal packing technique“. In: *J. of Colloid and Interface Science* 346 (2010), S. 470–475.
- [31] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart und D. Quere. *Capillarity and wetting phenomena: drops, bubbles, pearls, waves*. Springer Science + Business Media, 2004.
- [32] O. Gnotke. „Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Bestimmung von veränderlichen Blasengrößen und Blasengrößenverteilungen in turbulenten Gas-Flüssigkeits-Strömungen,“ Diss. Technische Universität Darmstadt, 2004.

- [33] H. D. Goff. „Colloidal aspects of ice cream - A review“. In: *Internat. Dairy J.* 7.6-7 (1997), S. 363–373.
- [34] K. Hagenhoff u. a. „Aqueous Solution of Anionic Surfactants Mixed with Soils Show a Synergistic Reduction in Surface Tension“. In: *Water Air Soil Pollut* 209 (2010), S. 3–13.
- [35] M. E. Haque u. a. „Properties of Mixed Micelles in Binary Surfactant Combinations“. In: *Langmuir* 12 (1996), S. 4084–4089.
- [36] B. Helgen u. a. „Simulation of particle formation during the rapid expansion of supercritical solutions“. In: *J. of Aerosol Science* 32 (2001), S. 295–319.
- [37] W.-H. Hong und H. Brauer. *Stoffaustausch zwischen Gas und Flüssigkeit in Blasensäulen*. Bd. Nr. 624. VDI-Forschungsheft, 1984.
- [38] Q. R. Huang und C. H. Wang. „Surface laser light scattering studies of the air/poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-water solution interface“. In: *J. Chem. Phys.* 105.15 (1996), S. 6546–6552.
- [39] W. Jansen. „Die Erklärung der Brownschen Bewegung durch Einstein, Smoluchowski und Perrin“. In: *ChemKon* 12.4 (2005), S. 174–179.
- [40] T. Johannessen, S. E. Pratsinis und H. Livbjerg. „Computational fluid-particle dynamics for the flame synthesis of alumina particles“. In: *Chemical Engineering Science* 55 (2000), S. 177–191.
- [41] R. Jonas und W. Schütz. „Motion and Deposition of Particles in Expanding and Oscillating Gas Bubbles“. In: *J. of Aerosol Science* 19.6 (1998), S. 753–765.
- [42] K. S. Joshi u. a. „Mechanism of bubble coalescence induced by surfactant covered antifoam particles“. In: *J. of Colloid Interface Science* 339 (2009), S. 446–453.
- [43] J. Jung und M. Perrut. „Particle Design using Supercritical Fluids: Literature and Patent Survey“. In: *J. Supercrit. Fluids* 20 (2001), S. 179–219.

- [44] M. Katzer, E. Schmidt und G. Kasper. „On-line Characterization of Submicron Particles from High Concentration Sources via Mobility Analysis“. In: *Chem.-Eng.-Tech.* 21.3 (1998), S. 253–260.
- [45] M. Katzer, A. P. Weber und G. Kasper. „The effect of electrical fields on growth of titania particles formed in a $\text{CH}_4\text{-O}_2$ diffusion flame“. In: *J. of Aerosol Science* 32 (2001), S. 1045–1067.
- [46] B. H. Kaye u. a. „Image Analysis Procedures for Characterizing the Fractal Dimension of Fineparticles“. In: *Part. Charact.* 4 (1987), S. 63–66.
- [47] C. M. Keck und R. H. Müller. „Drug nanocrystals of poorly soluble drugs produced by high pressure homogenisation“. In: *Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 62 (2006), S. 2–16.
- [48] K. Kinoshita. *Carbon - Electrochemical and Physiochemical Properties*. John Wiley und Sons, 1988.
- [49] P. Klug. „Der Blasenbildungsvorgang bei der Gasverteilung an Lochplatten“. Diss. Technische Universität Clausthal, 1983.
- [50] K. Kosswig und H. Stache. *Die Tenside*. Carl Hanser Verlag München Wien, 1993.
- [51] W. Kracht und J. A. Finch. „Using sound to study bubble coalescence“. In: *J. of Colloid and Interface Science* 332 (2009), S. 237–245.
- [52] P. A. Kralchevsky und K. Nagayama. „Capillary interactions between particles bound to interfaces, liquid films and biomembranes“. In: *J. of Colloid and Interface Science* 85 (2000), S. 145–192.
- [53] F. E. Kruis, K. A. Kusters und S.E. Pratsinis. „A Simple Model of the Evolution of the Characteristics of Aggregate Particles Undergoing Coagulation and Sintering“. In: *Aerosol Science and Technology* 19.4 (1993), S. 514–526.

- [54] T. S. Laker und S. M. Ghiaasiaan. „Monte-carlo simulation of aerosol transport in rising spherical bubbles with internal circulation“. In: *J. of Aerosol Science* 35 (2004), S. 473–488.
- [55] K. E. J. Lehtinen. „Theoretical studies on aerosol agglomeration processes“. Diss. university of Helsinki (Espoo) Technical Research Centre of Finland, 1997.
- [56] R. Lietzow. „Herstellung von Nanosuspensionen mittels Entspannung überkritischer Fluide (RESSAS)“. Diss. Universität Fridericiana zu Karlsruhe (TH), 2006.
- [57] J. N. Lin, S. K. Banerji und H. Yasuda. „Role of Interfacial Tension in the Formation and the Detachment of Air Bubbles. 1. A Single Hole on a Horizontal Plane Immersed in Water“. In: *Langmuir* 10 (1994), S. 936–942.
- [58] C. A. Lipinski u. a. „Experimental and computational approaches to estimate solubility and permeability in drug discovery and development settings“. In: *Advanced Drug Reviews* 46 (2001), S. 3–26.
- [59] H. Liu und M. Hai. „Investigation on the Interaction between Sodium Dodecyl Sulfate and Nonionic Polymer with Electrolytes by Viscosity and Surface Tension“. In: *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010), S. 354–357.
- [60] F. Löffler. *Staubabscheiden*. Georg Thieme Verlag, 1988.
- [61] T. Lohmann. *Mechanische Schaumzerstörung durch Beregnen*. Bd. 356. Fortschritts-Berichte VDI Reihe 3. VDI Verlag, 1994.
- [62] J. Magnaudet und I. Eames. „The Motion of High-Reynolds-Number Bubbles in Inhomogeneous Flows“. In: *Annu. Rev. Fluid Mech.* 35 (2000), S. 659–708.
- [63] H.-J. Martin. „Charakterisierung von schwerlöslichen Arzneistoff-Nanopartikeln hergestellt durch das RESS-Verfahren zur Verbesserung der Bioverfügbarkeit“. Diss. Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 2003.

- [64] S. A. Maskarinec und K. Y. C. Lee. „Comparative Study of Poloxamer Insertion into Lipid Monolayers“. In: *Langmuir* 19 (2003), S. 1809–1815.
- [65] T. Matsoukas und S. K. Friedlander. „Dynamics of aerosol agglomerate formation“. In: *J. of Colloid and Interface Science* 146 (1991), S. 495–506.
- [66] J. B. McLaughlin. „Simulation of Bubble Motion in Water“. In: *J. of Colloid and Interface Science*, 184 (1996), S. 614–625.
- [67] A. Mersmann. „Auslegung und Maßstabsvergrößerung von Blasen- und Tropfensäulen“. In: *Chem.-Ing.-Tech.* 49.9 (1977), S. 679–691.
- [68] H.-W. Mindt und W. Ottow. *Literatur- und Internetrecherche zum Themengebiet Schaum*. Ingenieurbüro für angewandte Strömungsmechanik, Hans-W. Mindt und Wolfgang Ottow GbR. 2010.
- [69] K. I. Momot u. a. „NMR Study of the Association of Propofol with Nonionic Surfactants“. In: *Langmuir* 19 (2003), S. 2088–2095.
- [70] R. H. Müller, B. H. L. Böhm und M. J. Grau. „Nanosuspensionen - Formulierungen für schwerlösliche Arzneistoffe mit geringer Bioverfügbarkeit 1. Mitteilung: Herstellung und Eigenschaften“. In: *Pharm. Ind.* 61 (1999), S. 74–78.
- [71] R. H. Müller, B. H. L. Böhm und M. J. Grau. „Nanosuspensionen - Formulierungen für schwerlösliche Arzneistoffe mit geringer Bioverfügbarkeit 2. Mitteilung: Stabilität, biopharmazeutische Aspekte, mögliche Arzneiformen und Zulassungsfragen“. In: *Pharm. Ind.* 61 (1999), S. 175–178.
- [72] R. H. Müller, C. Jacobs und O. Kayser. „Nanosuspensions as particulate drug formulations in the therapy rational development and what we can expect for the future“. In: *Advanced Drug Delivery Reviews* 47 (2001), S. 3–19.

- [73] B. S. Murray und R. Ettelaie. „Foam stability: proteins and nanoparticles“. In: *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 9 (2004), S. 314–320.
- [74] A. V. Nguyen u. a. „Hydrodynamic interaction between an air bubble and a particle: atomic force microscopy measurements“. In: *Experimental Thermal and Fluid Science* 28 (2004), S. 387–394.
- [75] M. H. Pahl und D. Franke. „Schaum und Schaumzerstörung- ein Überblick“. In: *Chem.-Ing.-Tech.* 67.3 (1995), S. 300–312.
- [76] S. H. Park und K. W. Lee. „Change in Particle Size Distribution of Fractal Agglomerates during Brownian Coagulation in the Free-Molecule Regime“. In: *J. of Colloid and Interface Science* 246 (2002), S. 85–91.
- [77] C. Penz. „Wirkungsmechanismus siloxanbasierender Schauminhibitoren in Mineralöl“. Diss. Universität Duisburg-Essen, 2005.
- [78] N. Rübiger und A. Vogelpohl. „Blasenbildung in ruhenden und bewegten Newtonscher Flüssigkeiten“. In: *Chem.-Ing.-Tech.* 53.12 (1981), S. 976–977.
- [79] N. Rübiger und A. Vogelpohl. „Berechnung der Blasengröße im Bereich des Blasen- und Strahlgasens bei ruhender und bewegter Newtonscher Flüssigkeit“. In: *Chem.-Ing.-Tech.* 54.11 (1982). MS 1049/82, S. 1082–1083.
- [80] S. N. Rogak, R. C. Flagan und H. V. Nguyen. „The Mobility and Structure of Aerosol Agglomerates“. In: *Aerosol Science and Technology* 18.1 (1993), S. 25–47.
- [81] P. K. Rohatgi u. a. „Energetics of Particle Transfer from Gas to Liquid during Solidification Processing of Composites“. In: *Metallurgical Transactions A* 21A (1990), S. 2073–2082.
- [82] M. Safouane, D. Langevin und B. P. Binks. „Effect of Particle Hydrophobicity on the Properties of Silica Particle Layers at the Air-Water Interface“. In: *Langmuir* 23 (2007), S. 11546–11553.

- [83] R. J. Samson, G. W. Mulholland und J. W. Gentry. „Structural Analysis of Soot Agglomerates“. In: *Langmuir* 3 (1987), S. 272–281.
- [84] M. J. Schick. *Nonionic Surfactants*. Bd. 1. Surfactant Science Series. Marcel Dekker, Inc. New York, 1966.
- [85] A. Schmidt-Ott. „In situ measurements of the fractal dimensionality of ultrafine aerosol particles“. In: *Appl. Phys. Lett.* 52 (1987), S. 954–956.
- [86] M. Schmidt. „Theoretische und experimentelle Untersuchungen zum Einfluss elektrostatischer Effekte auf die Nassentstaubung“. Diss. Universität Fridericiana zu Karlsruhe (Technische Hochschule), 1993.
- [87] M. J. Schwuger. *Lehrbuch der Grenzflächenchemie*. Georg Thieme Verlag Stuttgart, NY, 1996.
- [88] S. Schwyn, E. Garwin und A. Schmidt-Ott. „Technical Note: Aerosol Generation by Spark Discharge“. In: *J. of Aerosol Science* 19.5 (1988), S. 639–642.
- [89] J. H. Seinfeld. *Atmospheric chemistry and physics of air pollution*. John Wiley und Sons, 1986.
- [90] W. Siemens. „Gasblasen in Flüssigkeiten“. In: *Chem.-Ing.-Tech.* 26.8-9 (1954), S. 479–496.
- [91] G. Skillas u. a. „High Fraktal-like Dimension of Diesel Soot Agglomerates“. In: *J. of Aerosol Science* 29.4 (1998), S. 411–419.
- [92] G. Skillas u. a. „Density and Fractal-like Dimension of Particles from a Laminar Diffusion Flame“. In: *J. of Colloid and Interface Science* 217 (1999), S. 269–274.
- [93] D. E. Spiel. „A hypothesis concerning the peak in film drop production as a function of bubble size“. In: *J. Geophys. Res.* 102.C1 (1997), S. 1153–1161.

- [94] G. Stalidis, A. Avranas und D. Jannakoudakis. „Interfacial Properties and Stability of Oil-in-Water Emulsions Stabilized with Binary Mixtures of Surfactants“. In: *J. of Colloid and Interface Science* 135.2 (1990), S. 313–324.
- [95] S. di Stasio. „Observation of restructuring of nanoparticle soot aggregates in a diffusion flame by static light scattering“. In: *J. of Aerosol Science* 32 (2001), S. 509–524.
- [96] F. Stenger. „Grenzflächeneffekte bei der Nanozerkleinerung in Rührwerkskugelmöhlen“. Diss. Universität Erlangen-Nürnberg, 2005.
- [97] M. Stiess. *Mechanische Verfahrenstechnik 1*. Springer Verlag, 2001.
- [98] Incorporated TSI. *Models 3077/3077A Aerosol Neutralizers - Instruction Manual*. TSI Incorporated, 2003.
- [99] A. Tomiyama u. a. „Terminal velocity of single bubbles in surface tension force dominant regime“. In: *International Journal of Multiphase Flow* 28 (2002), S. 1497–1519.
- [100] M. Türk. „Formation of small organic particles by RESS: experimental and theoretical investigations“. In: *J. Supercrit. Fluids* 15 (1999), S. 79–89.
- [101] M. Türk und R. Lietzow. „Stabilized Nanoparticles of Phytosterol by Rapid Expansion From Supercritical Solution Into Aqueous Solution“. In: *AAPS PharmSciTech* 4.5 (2004). Article 56, S. 1–10.
- [102] M. Türk u. a. „Micronization of pharmaceutical substances by the Rapid Expansion of Supercritical Solutions (RESS): a promising method to improve bioavailability of poorly soluble pharmaceutical agents“. In: *J. Supercrit. Fluids* 22 (2002), S. 75–84.
- [103] A. Virtanen, J. Ristimäki und J. Keskinen. „Method for Measuring Effective Density and Fractal Dimension of Aerosol Agglomerates“. In: *Aerosol Science and Technology* 38.5 (2004), S. 437–446.

- [104] G. Wang und G. Olofsson. „Ethyl(hydroxyethyl)cellulose and Ionic Surfactants in Dilute Solution. Calorimetric and Viscosity Study of the Interaction with SDS and Some Cationic Surfactants“. In: *J. Phys. Chem.* 99 (1995), S. 5588–5596.
- [105] A. P. Weber u. a. „In situ Charactersization and Structure Modification of Agglomerated Aerosol Particles“. In: *J. of Aerosol Science* 27.6 (1996), S. 915–930.
- [106] J. Weiss und D. J. McClements. „Mass Transport Phenomena in Oil-in-Water Emulsions Containing Surfactant Micelles: Solubilization“. In: *Langmuir* 16 (2000), S. 5879–5883.
- [107] A. Wiedensohler. „An Approximation of the Bipolar Charge Distribution for Particles in the Submicron Size Range“. In: *J. of Aerosol Science* 19.3 (1988), S. 387–389.
- [108] M. K. Wu und S. K. Friedlander. „Enhanced power law agglomerate growth in the free molecule regime“. In: *J. of Aerosol Science* 24.3 (1993), S. 273–282.
- [109] N. Wu, J. Dai und F. J. Micale. „Dynamic Surface Tension Measurement with a Dynamic Wilhelmy Plate Technique“. In: *J. of Colloid and Interface Science* 215 (1999), S. 258–269.
- [110] T. J. Young, S. Mawson und K. P. Johnston. „Rapid Expansion from Supercritical to Aqueous Solution to Produce Submicron Suspensions of Water-Insoluble Drugs“. In: *Biotechnol. Prog.* 16 (2000), S. 402–407.
- [111] I. Zimmermann. *Pharmazeutische Technologien*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1998.